

**ELEKTRONENTRANSFERREAKTIONEN
VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN IN LÖSUNG:
EIN QUANTITATIVER VERGLEICH ZWISCHEN
DEN „INNER-SPHERE“ UND „OUTER-SPHERE“
MECHANISMEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
ADEMIR NEVES
aus Florianópolis
Brasilien

Bochum 1983



**ELEKTRONENTRANSFERREAKTIONEN
VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN IN LÖSUNG:
EIN QUANTITATIVER VERGLEICH ZWISCHEN
DEN „INNER-SPHERE“ UND „OUTER-SPHERE“
MECHANISMEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
ADEMIR NEVES
aus Florianópolis
Brasilien

Bochum 1983

Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 1980 bis
Juli 1983 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der
Ruhr-Universität Bochum angefertigt .

Herrn Professor Dr. Karl Wieghardt danke ich für das
große Interesse und die Unterstützung , die er meiner
Arbeit stets entgegenbrachte .

C A P E S danke ich für die Bewilligung eines Stipendiums

Eingereicht am : 28.7.1983

Tag der mündlichen Prüfung : 2.9.1983

Referent : Prof.Dr.K. Wieghardt

Korreferent : Prof.Dr.Dr.A. Haas

If you think that biochemistry is the organic chemistry of living systems , then you are misled ; biochemistry is the coordination chemistry of living systems .

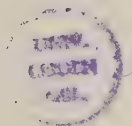
J.M. Wood

Meiner Frau Rosely und meinen Kindern Priscilla und Pablo André

Ich danke allen Mitarbeitern dieses Institutes , die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren , recht herzlich .

Herrn Dr.P. Chaudhuri , Herrn M. Kleine-Boymann und Herrn D. Ventur danke ich für die anregenden Diskussions - beiträge .

Mein besonderer Dank gilt Frau H. Homolka für die Anfertigung der Zeichnungen , Herrn W. Herrmann für die elektrochemischen Untersuchungen sowie Herrn D. Ventur für die Hilfe bei der Erstellung dieses Manuskriptes .



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie	3
2.1 Der "outer-sphere" Mechanismus	3
2.2 Der "inner-sphere" Mechanismus	7
2.3 Adiabatische und nichtadiabatische Mechanismen für Elektronentransferreaktionen	10
2.4 Die Marcus-Hush Theorie für " outer - sphere " Reaktionen	13
3. Ergebnisse und Diskussion	16
3.1 "Outer-sphere" Reaktionen	16
3.1.1 Reduktion des bis-(1,4,7-Triazacyclononan) kobalt(III) mit $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ und $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	16
3.1.2 Reduktion des bis-(dipropylentriamin)kobalt(III)-Komplexes mit $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	22
3.1.3 A) Reduktion der Komplexe des Typs $[(\text{pyz}-2,6)\text{Co}(\text{L})]^+$ und $[(\text{py}-2,6)\text{Co}(\text{L})]^+$ mit $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz}-2,6]^{2+}$	30
B) Das Gleichgewicht $[(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz}-2,6)]^{+/0}$ + $[(\text{dpt})\text{Co}(\text{pyz}-2,6)]^{+/0}$	39
3.2 "Inner-sphere" Reaktionen	54
3.2.1 Intramolekularer Elektronentransfer in Komplexen des Typs $\text{Ru}(\text{II})(\text{L})\text{Co}(\text{III})$	54
3.2.2 Intramolekularer Elektronentransfer in $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})(\text{pyz}-2,6)\text{Co}(\text{III})(\text{dien})]^{3+}$	85
3.2.3 Intramolekularer Elektronentransfer in Komplexen des Typs $[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{II})\text{pyz}-2,6-\text{Co}(\text{III})(\text{L})]^{2-}$ ($\text{L} = 3 \text{ NH}_3$, dien , dpt)	90

4.	Experimenteller Teil	109
4.1	Herstellung der Vorratslösungen	
4.1.1	Chrom(II)-perchlorat	
4.1.2	Vanadium(II)-perchlorat	110
4.1.3	Hexaamminruthenium(II)-chlorid	111
4.1.4	Europium(II)-perchlorat	111
4.1.5	Natriumaquopentacyanoferrat(II)	112
4.1.6	Ascorbinsäure	
4.2	Darstellung der Kobalt(III)-Komplexe	113
4.2.1	Darstellung der Komplexe des Typs $[(L)Co\mu(OH)_3 Co(L)](ClO_4)_3$ mit $L = 3 NH_3$ 1,4,7-Triazacyclononan	113
4.2.2	Darstellung des Komplexes $[(dien)Co(OH_2)\mu(OH)_2(OH_2)Co(dien)](ClO_4)_4$	113
4.2.3	Darstellung der Komplexe des Typs $[(pyz-2,6)Co(III)(L)](ClO_4)_4$ $L = 3 NH_3$, dien, dpt	114
4.2.4	Darstellung von Pyridin-2,6-dicarboxylato- diethylentriaminkobalt(III)-chlorid	119
4.2.5	Darstellung von Pyridin-2,6-dicarboxylato- dipropylentriaminkobalt(III)-perchlorat	119
4.2.6	Darstellung von bis-(1,4,7-Triazacyclononan) kobalt(III)-perchlorat	123
4.2.7	Darstellung von bis-(Propylentriamin)kobalt (III)-perchlorat	123
4.3	Darstellung der Ruthenium(II) und Ruthenium (III)-Komplexe	125
4.3.1	Darstellung der Komplexe des Typs : $[(NH_3)_5Ru(II)(L)](ClO_4)_2$ und $[(NH_3)_5Ru(III)(L)](ClO_4)_3$ $L = Hpy-4, Hpy-3, Hpy-3,5, Hpym-4$	125

4.3.2	Darstellung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(III)H}_2\text{pyz-2,6}]$ $(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)H}_2\text{pyz-2,6}]$ $(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	128
4.4	Darstellung der Ru(III)(L)Co(III) -Kom- plexe	130
4.4.1	Darstellung der drei- und fünfkernigen Ru(III)(L)Co(III) -Komplexe	130
4.4.2	Darstellung von $\mu(\text{Pyrazin-2,6-dicarboxy-}$ lato)-diethylentriamin-kobalt(III)-penta- aminruthenium(III)perchlorat	132
4.5	Darstellung von Natriumpentacyanoammin- ferrat(II)	133
4.6	Darstellung von Pyrimidin-4-carbonsäure	133
4.7	Kinetische Messungen	135
4.8	Auswertung der kinetischen Messungen	140
4.8.1	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	140
4.8.2	Bestimmung der Aktivierungsparameter	140
4.9	Produktanalysen	142
4.10	Zur Elektrochemie der $(\text{NH}_3)_5\text{Ru(III/II)(L)}$ - Redoxsysteme	143
4.11	Elementaranalysen	145
4.12	Infrarot-Spektren	145
4.13	Absorptionsspektren	145
5.	Zusammenfassung (Summary)	146
6.	Literaturverzeichnis	152

Abkürzungen

Asc	Ascorbinsäure
Abb.	Abbildung
bpy	2,2'-Bipyridyl
CV	Cyclische Voltammetrie
dien	Diethylentriamin
dpt	di(3-aminopropyl)-amin (Dipropylentriamin)
$E_{1/2}^0$	Redoxpotential
ϵ	Extinktionskoeffizient
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
en	Ethylendiamin
ET	Elektronentransfer
Hpy-3	Pyridin-3-carbonsäure
Hpy-4	Pyridin-4-carbonsäure
H ₂ py-3,5	Pyridin-3,5-dicarbonssäure
Hpym-4	Pyrimidin-4-carbonsäure
H ₂ pyz-2,6	Pyrazin-2,6-dicarbonssäure
I	Ionenstärke
im	Imidazol
isn	Isonicotinamid
k_{et}	intramolekulare Elektronentransfergeschwindigkeitskonstante
k_{obs}	beobachtete Geschwindigkeitskonstante
λ	Wellenlänge
M	Konzentration in Mol/Liter
nane	1,4,7-Triazacyclononan
nic	Nicotinamid
phen	1,10-Phenanthrolin
py	Pyridin
py-3	Pyridin-3-carboxylat
py-4	Pyridin-4-carboxylat

py-2,6	Pyridin-2,6-dicarboxylat
py-3,5	Pyridin-3,5-dicarboxylat
pym-4	Pyrimidin-4-carboxylat
pz	Pyrazin
pz-2	Pyrazin-2-carboxylat
pyz-2,6	Pyrazin-2,6-dicarboxylat
Oxid	Oxidationsmittel
Oxid.Prod.	oxidiertes Produkt
R	organischer Rest
Red	Reduktionsmittel
sep	1,3,6,8,10,13,16,19-Oктаazabicyclo[6.6.6] eicosan
V	Volt

1. Einleitung

Elektronentransferreaktionen sind für alle Bereiche der Chemie und für die Biologie von zentraler Bedeutung . Sie stellen einen Elementartyp chemischer Reaktionen dar . Zur Aufklärung der Mechanismen von Elektronentransferreaktionen von Metallkomplexen , die in homogener Lösung ablaufen , wurden in den letzten 30 Jahren eine Vielzahl neuer Verbindungen dargestellt , deren kinetische und thermodynamische Eigenschaften dann untersucht worden sind .

In einer Reihe von Experimenten konnten Henry Taube und Mitarbeiter ¹⁻⁴ vor 30 Jahren zeigen , daß es zweckmäßig ist , zwischen zwei unterschiedlichen Mechanismen der Elektronenübertragung in Lösung zu unterscheiden . Einmal der " outer-sphere " Mechanismus , indem die erste Koordinationssphäre der Reaktanten vor dem eigentlichen Elektronentransfer intakt bleibt (der Elektronentransferprozeß verläuft über ein Ionenpaar oder Begnungskomplex) .

Zum anderen der sogenannte " inner-sphere " Mechanismus , indem Oxidations- und Reduktionsmittel durch eine chemische Bindung über einen gemeinsamen Brückenliganden miteinander verknüpft werden , bevor der Elektronentransfer durch eben diese Brückenliganden stattfinden kann . Es gibt nun Fälle , bei denen die Bildung dieses redoxaktiven Precursor-Komplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist .

Aus kinetischen Daten dieses Reaktionstyps lassen sich keine Informationen über die energetischen Faktoren des Elektronentransfers gewinnen . Andererseits gibt es eine große Zahl von Redoxreaktionen des inner-sphere Typs , wobei die eigentliche Elektronenübertragung innerhalb des Precursors geschwindigkeitsbestimmend ist .

Die Bestimmung solcher intramolekularen Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten ist von besonderer Bedeutung, da es sich um einfache Prozesse nach erster Ordnung handelt, und die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ somit Informationen über die eigentliche Energiebarriere der Elektronenübertragung enthalten.

An Hand eines neuen Syntheseverfahrens konnten Taube und Mitarbeiter die intramolekularen Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten einer Reihe von zweikernigen Komplexe des Kobalts(III) und des Rutheniums(II) als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel mit verschiedenen Brückenliganden bestimmen ⁵⁻⁸.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich einerseits mit der Kinetik und dem Mechanismus von Redoxreaktionen zwischen Kobalt(III)-Komplexen und verschiedenen Reduktionsmitteln, die nach einem "outer-sphere" Mechanismus ablaufen.

Andererseits sind elektrochemische und kinetische Untersuchungen von direkt meßbaren intramolekularen Elektronentransferreaktionen in mehrkernigen Komplexen des Rutheniums(II) und des Kobalts(III) bzw. des Eisens(II) und des Kobalts(III) mit verschiedenen Brückenliganden Gegenstand dieser Arbeit ("inner-sphere" Reaktionen).

Ziel war es, quantitative Beziehungen über diejenigen Faktoren zu gewinnen, welche unmittelbar die intramolekularen ET-Geschwindigkeiten beeinflussen können.

Es sollte durch die Auswahl strukturell sehr ähnlicher Komplexe, die einmal über einen "outer-sphere" Mechanismus ein Elektron übertragen, und zum anderen - nach kleiner Modifikation - über einen "inner-sphere" Mechanismus reagieren, festgestellt werden, ob und wodurch energetische Unterschiede auftreten.

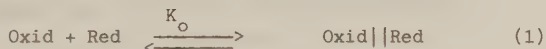
2. Theorie

2.1 Der " outer-sphere " Mechanismus

Ist die Geschwindigkeit des Elektronentransferprozesses größer als die Substitutionsgeschwindigkeit eines Liganden der Ausgangskomplexe , so verläuft der Elektronentransfer über einen " outer-sphere " Mechanismus .

Die ersten Koordinationssphären der beiden reaktiven Spezies bleiben intakt d.h. es werden vor der Elektronenübertragung keine Bindungen gebildet oder gelöst .

Der " outer-sphere " Mechanismus kann also durch folgende Reaktionsschritte beschrieben werden ⁴ :



Die reaktiven Teilchen des Oxidations- und des Reduktionsmittels (Oxid bzw. Red) stoßen in Lösung zusammen und bilden den sogenannten Begegnungskomplex (Gleichung 1) . In diesem Komplex besitzen Oxidations- und Reduktionsmittel eine gemeinsame Hydrathülle (Solvathülle) . Im zweiten Schritt (Gleichung 2) findet die Elektronenübertragung statt , die zur Bildung eines Folgekomplexes führt ; und schließlich der Zerfall des Folgekomplexes in die Produkte (Gleichung 3) .

Unter der Voraussetzung , daß die Gleichgewichtseinstellung der Precursorbildung schnell erfolgt und der geschwindigkeitsbestimmende Elektronentransferprozeß irreversibel ist , kann für diese Reaktionssequenz folgendes Zeitgesetz abgeleitet werden (das Oxidationsmittel ist im großen Überschuß über dem Reduktionsmittel vorhanden) :

$$-\frac{d[\text{Oxid}]}{dt} = \frac{k_{et} K_o [\text{Oxid}][\text{Red}]}{1 + K_o [\text{Oxid}]} \quad (4)$$

Aus der Gleichung 4 lassen sich zwei Grenzfälle ableiten : bei gleichgeladenen Ionen und experimentell erreichbaren Konzentrationen von Oxid ist das Produkt $K_o [\text{Oxid}] \ll 1$, und Gleichung 4 vereinfacht sich zu Gleichung 5 :

$$-\frac{d[\text{Oxid}]}{dt} = k [\text{Oxid}][\text{Red}] \quad (5)$$

mit $k_{et} K_o = k$ als Geschwindigkeitskonstante nach zweiter Ordnung . Unter diesen Bedingungen ist die Bestimmung von k_{et} nicht möglich , da die experimentelle Bestimmung von K_o zumeist nicht durchführbar ist , und die Berechnung - etwa mittels der Fuoss-Eigen-Gleichung - recht ungenau ist .

Andererseits , wenn es sich um Reaktanten handelt , die entgegengesetzt geladen sind , dann kann die Bildungskonstante des Begegnungskomplexes sehr groß sein und $K_o [\text{Oxid}] \gg 1$ sein .

Aus Gleichung 4 folgt dann :

$$-\frac{d[\text{Oxid}]}{dt} = k_{\text{et}} [\text{Red}] \quad (6)$$

mit $k_{\text{et}} = k_{\text{obs}}$, die beobachtete erster Ordnungsreaktionsgeschwindigkeitskonstante . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann unabhängig von der Konzentration der Überschußkomponente (Abb. 1).

In einigen Fällen konnten die Gleichgewichtskonstanten K_o und somit k_{et} aus kinetischen Daten für einige " outer-sphere " Redoxreaktionen (entgegengesetzt geladener Ionenkomplexe) bestimmt werden ⁹⁻¹⁴ .

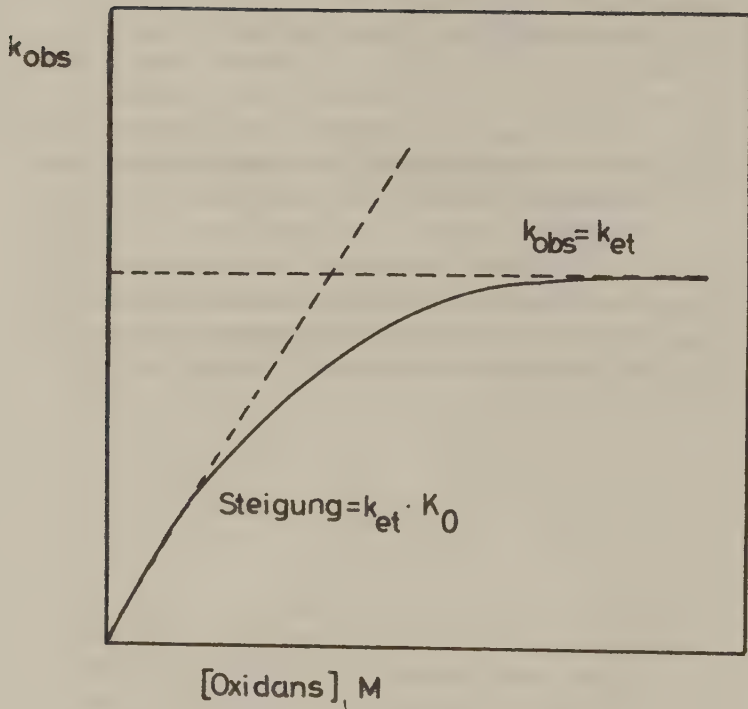


Abb.1 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} von der $[\text{Oxid}]$ - Konzentration einer "outer-sphere" Reaktion

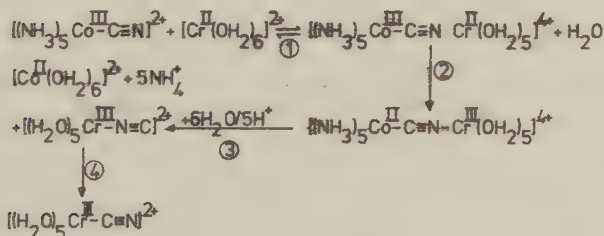
2.2 Der " inner-sphere " Mechanismus

Beim " inner-sphere " Mechanismus wandelt sich der " outer-sphere " Begegnungskomplex zunächst in einen zwei- oder mehrkernigen Vorläuferkomplex (Precursorkomplex) um , bevor der Elektronentransferprozeß stattfindet . Diese Reaktion ist eine ganz gewöhnliche Substitutionsreaktion an einem der beiden Metallzentren , bei der chemischen Bindungen gebrochen oder neu gebildet werden . Erst dann vollzieht sich die Übertragung eines Elektrons durch den Brückenliganden . Schließlich zerfällt der Folgekomplex (beide Metallzentren haben ihre Oxidationsstufe bereits geändert) je nach der thermodynamischen Stabilität der Bindungen des Brückenliganden mit oder ohne Ligandenübertragung zu den Endprodukten .

Ein sehr wichtiger Hinweis auf den " inner-sphere " Mechanismus ist die Aufdeckung von Zwischenstufen , in welchen die Metallzentren ihre Anfangs- oder Endoxidationsstufen zeigen (Precursorkomplex oder Folgekomplexe)¹⁵⁻¹⁹ .

Als illustratives Beispiel sei die folgende Reaktion diskutiert :

Die Reduktion des $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-CN}]^{2+}$ -Komplexes mit $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ist ein gut untersuchtes , elegantes Beispiel für den " inner-sphere " Mechanismus²⁰ .

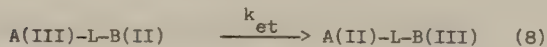
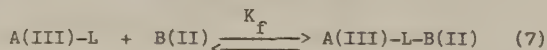


Im ersten Schritt (1) der Reaktion findet die Substitution eines Wassermoleküls am $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ statt, die zur Bildung des Precursorkomplexes führt. Beide Metallzentren besitzen nun in ihren Koordinationssphären einen gemeinsamen Cyano-Liganden, und der Elektronentransferprozeß erfolgt (2). In einem dritten Schritt zerfällt der Folgekomplex schnell in $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ und einen Isonitrilkomplex des Chroms (Ligandenübertragung).

In diesem Beispiel folgt nun noch eine langsame intramolekulare Isomerisierungsreaktion des Isonitrilchrom(III)-Komplexes zum thermodynamisch stabilen Endprodukt - dem Cyanopentaquachrom(III)-Kation. Eine sorgfältige Analyse der Produkte aus einer stöchiometrischen Umsetzung ergab die quantitative Bildung des $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr(III)-C}\equiv\text{N}]^{2+}$ Ions.

Der Nachweis einer Ligandenübertragung ist der sicherste Beweis für die Existenz eines "inner-sphere" Mechanismus - aber es ist keine notwendige Voraussetzung für diesen Mechanismus.

Der Mechanismus eines "inner-sphere" Prozesses kann daher in mindestens drei Einzelschritte zerlegt werden, von denen jeder der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion sein kann:



In den Gleichungen 7-9 bezeichnet A(III)-L das Oxidationsmittel (inert) und B(II) das Reduktionsmittel (labil) . Unter der Voraussetzung , daß die Gleichgewichtseinstellung schnell erfolgt und der Elektronentransferprozeß geschwindigkeitsbestimmend und irreversibel ist , kann man für diese Reaktionssequenz folgendes Geschwindigkeitsgesetz aufstellen :

$$-\frac{d[B(II)]}{dt} = \frac{k_{et} K_f [A(III)-L] [B(II)]}{1 + K_f [B(II)]} \quad (10)$$

Um experimentelle Aussagen über die Größe von k_{et} und der intramolekularen Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten zu gewinnen , bestehen zwei Möglichkeiten :

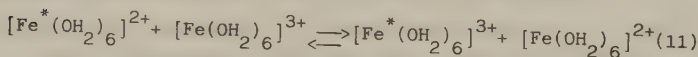
a) Die intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante k_{et} kann auf einem indirekten Wege berechnet werden .

Hierbei ist die unabhängige Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_f notwendig . Dieses ist nur möglich , wenn der Elektronentransferprozeß relativ langsam ist ^{15,21,22} .

b) Durch eine schnelle , irreversible Reaktion wird der reaktive " Precursorkomplex " in situ erzeugt , der dann intramolekular abreagieren kann - k_{et} kann in diesem Fall direkt gemessen werden ^{5-8,23} .

2.3 Adiabatische und nichtadiabatische Mechanismen für Elektronentransferreaktionen

Der Elektronentransferprozeß muß die Franck-Condon Bedingungen ²⁴ erfüllen , derzufolge Elektronenübertragungen viel schneller verlaufen (10^{-15} s) als die Bewegung der Kerne ($>10^{-13}$ s) ²⁵. Daraus folgt , daß beide Reaktanten vor der Elektronenübertragung im aktivierten Zustand eine Konfiguration annehmen müssen , in der alle Metall-Ligand Bindungsabstände gegenüber ihrem Grundzustand verändert sind . Als Beispiel betrachten wir folgende Elektronenaustauschreaktion (ΔG^0 solcher Reaktionen ist in etwa Null) .



Fe^* = radioaktives Eisenisotop

Der Bindungsabstand Fe-O beträgt 2.21 bzw. 2.05 Å für die Fe(II) bzw. Fe(III) Spezies ; sind also sehr unterschiedlich .

Erst wenn beide Ionen einen gleichgroßen , mittleren Fe-O Bindungsabstand von etwa 2.09 Å haben , kann die Elektronenübertragung stattfinden .

Würde der Elektronentransfer von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ im Grundzustand zu $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ im Grundzustand stattfinden , so würde man ein komprimiertes $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ und ein gedehntes $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ - Ion erhalten . Damit würden sich beide Produkte in einem angeregten Schwingungszustand befinden und ihre Energie an die Umgebung abgeben .

Da die freie Enthalpie ΔG^0 einer Elektronenaustauschreaktion etwa gleich Null ist (es findet kein Umsatz statt) , widerspricht jedoch dieser Mechanismus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik . Folglich müssen die Reaktanten ihre Energien durch Änderung der Bindungsabstände ausgleichen , bevor der Elektronentransfer stattfinden kann .

Die zur Aktivierung der Reaktanten notwendige Energie wird beim Übergang des aktivierten Komplexes in die Gleichgewichtskonfiguration der Produkte wieder freigesetzt , und sie stammt von der notwendigen Reorganisation der Bindungslängen der Liganden in der ersten Koordinationssphäre beider Reaktanten . Das ist die Folge des Franck-Condon-Prinzips und wird als Franck-Condon Barriere bezeichnet .

Der berechnete Wert von $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Angleichung der Bindungslängen gegenüber dem beobachteten Wert von $10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ zeigt jedoch , daß das nicht der einzige Beitrag zu der Aktivierungsenthalpie ist .

Der zusätzliche Beitrag resultiert aus der Zusammenführung der geladenen Teilchen zum Begegnungskomplex und aus der Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle in der zweiten Koordinationssphäre der Reaktanten , um eine gemeinsame Solvathülle des Begegnungskomplexes zu bilden . Hierbei unterscheiden sich die verschiedenen theoretischen Näherungen . Bei der einen wird der Elektronentransfer als " Tunneln " durch eine Energiebarriere angesehen , wobei das Elektron von einer Energiefläche zur anderen wechselt . Hierbei bewegt sich das Elektron über relativ große Entfernungen .

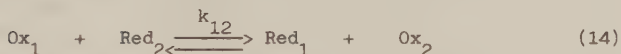
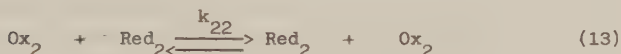
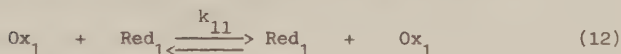
Eine alternative Näherung benutzt den sogenannten " adiabatischen " Elektronentransfer , bei dem nur eine Potentialfläche benutzt wird , um das übertretende Elektron zu beschreiben .

Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen des Oxidations- und des Reduktionsmittels können die Energiebarriere soweit senken , daß das Elektron sich frei hindurch bewegen kann ²⁵ . Sind jedoch sehr schwache oder keine Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen vorhanden , dann handelt es sich um nichtadiabatische Elektronentransferprozesse . Die Übergangswahrscheinlichkeit ist in diesem Fall gering . Die Elektronentransfargeschwindigkeit ist somit proportional der Größe der Orbitalüberlappung zwischen Oxidations- und Reduktionsmitteln .

2.4 Die Marcus-Hush Theorie für " outer-sphere " Reaktionen

Marcus und Hush konnten zeigen, daß eine Beziehung zwischen der Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten, den Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten der Reaktanten und der Chemischen Triebkraft einer Redoxreaktion besteht, vorausgesetzt ein " outer-sphere " Mechanismus liegt vor^{26,27}.

Folgendes allgemeine Schema soll verwendet werden :



wobei Ox_1 , Red_1 bzw. Ox_2 , Red_2 die oxidierten bzw. die reduzierten Formen eines Komplexes 1 bzw. 2 bezeichnen sollen. Für die " gekreuzte " Reaktion (14) zwischen zwei verschiedenen Metallkomplexen 1 und 2 folgt aus der Marcus-Theorie :

$$k_{12} = [k_{11} * k_{22} * K_{12} * f * \exp(-\frac{\Delta W}{RT})]^{1/2} \quad (15)$$

wobei k_{11} und k_{22} die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Elektronenaustauschreaktionen, k_{12} und K_{12} die Geschwindigkeits- und die Gleichgewichtskonstante für die " gekreuzte " Reaktion (14), und $-\Delta W$ die Differenz zwischen den Arbeitstermen für die Reaktionen (12) und (13) bezeichnen.

Bei den Elektronenaustauschreaktionen handelt es sich ja meistens um den Austausch eines Elektrons zwischen geladenen Ionen, die sich um eine Elementarladung unterscheiden. ΔW ist nur dann Null, wenn beide Komplexe 1 und 2 gleiche Ladungen tragen; andernfalls ist die zu leistende Arbeit um die Ionen zu einem Stoßkomplex zu vereinigen für Komplexe 1 und 2 unterschiedlich groß. Der Korrekturfaktor f ist durch Gleichung (16) definiert:

$$\ln f = \frac{(\ln K_{12})^2}{4} * \frac{1}{\ln\left(\frac{k_{11}-k_{22}}{Z^2}\right)} \quad (16)$$

Z = Stoßfrequenz zwischen zwei ungeladenen Teilchen in Lösung (10^{11} s^{-1}).

Unter der Voraussetzung, daß $f=1$ ist, und daß die Arbeitsterme für die Elektronenaustauschreaktionen sowie auch für die gekreuzte Reaktion gleich groß sind, vereinfacht sich die Gleichung (15) zu:

$$k_{12} = (k_{11} * k_{22} * K_{12})^{1/2} \quad (17)$$

Diese vereinfachte Gleichung hat streng also nur Gültigkeit wenn $\Delta W=0$ und $f=1$. Letzteres trifft zu, wenn K_{12} nahezu 1 ist - also die Triebkraft der Redoxreaktion nicht zu groß ist.

Die Gleichgewichtskonstante bei 25°C K_{12} läßt sich experimentell aus den Redoxpotentialen der Reaktionen (12) und (13) mit Gleichung (18) berechnen:

$$\lg K_{12} = (E_{1/2(2)}^0 - E_{1/2(1)}^0) * 16.95 \quad (18)$$

Hiermit läßt sich nun aus Gleichung (17) die Geschwindigkeitskonstante k_{12} bestimmen, wenn die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten bekannt sind. Häufig wird Gleichung (17) allerdings benutzt, um aus den experimentell leicht zugänglichen Daten k_{12} , K_{12} die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten k_{11} bzw. k_{22} zu berechnen, welche aus experimentellen Gründen sehr schwer bestimmbar sind.

Es konnte in der Vergangenheit gezeigt werden, daß in vielen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten gefunden wird mit Gleichung (17) ^{28,29}.

Große Abweichungen von den theoretisch erwarteten Werten können ein Hinweis auf nichtadiabatische Elektronentransferreaktionen sein ²⁹; oder als Indiz gelten, daß kein "outer-sphere" Mechanismus vorliegt.

Die Gleichung (17) stellt also einen einfachen Zusammenhang zwischen kinetischen Größen (k_{11} , k_{22} , k_{12}) und thermodynamischen Parametern (K_{12} , ΔG_{12}^0) dar.

Durch Einsetzen von $k = A \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$ und $K = \exp(-\Delta G^0/RT)$ resultiert Gleichung (19):

$$\Delta G_{12}^\ddagger = \frac{\Delta G_{11}^\ddagger + \Delta G_{22}^\ddagger}{2} + \frac{\Delta G_{12}^0}{2} \quad (19)$$

$\Delta G_{12}^\ddagger$ = freie Aktivierungsenergie

ΔG_{12}^0 = freie Energieänderung

$\Delta G_{11}^\ddagger$ = freie Aktivierungsenergie für die Elektronenaustauschreaktionen (Gleichung 12 und 13)

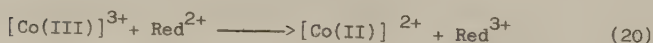
Diese Beziehung bezeichnet man als Marcus-Gleichung - sie ist eine freie Energiebeziehung.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 " outer-sphere " Mechanismus

3.1.1 Reduktion des bis-(1,4,7-Triazacyclononan) kobalt(III) mit $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2+}$ und $[\text{V}(\text{OH})_6]^{2+}$

Die Stöchiometrie der Reduktion wird durch die Gleichung (20) beschrieben :



Alle kinetischen Messungen wurden bei 458 nm (erster d-d-Übergang des Kobalt(III)-Komplexes) unter Bedingung nach pseudo-erster Ordnung durchgeführt , wobei die Reduktionsmittel im mindesten 10-fachen Überschuß verwendet wurden .

Das experimentell gefundene Zeitgesetz dieser Reaktion zeigt eine Abhängigkeit erster Ordnung sowohl für den Kobalt(III)-Komplex als auch für das jeweilige Reduktionsmittel :

$$-\frac{d[\text{Co(III)}]}{dt} = k [\text{Co(III)}][\text{Red}^{2+}] \quad (21)$$

Im Kapitel 2 wurde das allgemeine Zeitgesetz für einen " outer-sphere " Mechanismus , mit einem vorgelagerten Gleichgewicht für die Ionenpaarbildung , dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der ET-Prozeß folgt , hergeleitet .

Somit gilt für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} unter Bedingung pseudo-erster Ordnung :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{et}} K_{\text{O}} [\text{Red}^{2+}]}{1 + K_{\text{O}} [\text{Red}^{2+}]} \quad (22)$$

Da beide Reaktanten positive Ladungen besitzen ist die Konstante K_{O} zur Bildung des " Encounter Komplexes " sehr klein . Unter diesen Bedingungen gilt $K_{\text{O}} [\text{Red}^{2+}] \ll 1$ und somit vereinfacht sich die Gleichung (22) zu :

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} * K_{\text{O}} [\text{Red}^{2+}] \quad (23)$$

mit $k = k_{\text{et}} * K_{\text{O}}$

Da die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten aus meß-technischen Gründen nicht durchgeführt werden konnte , ist hierbei immer nur das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante und der Gleichgewichtskonstanten K_{O} bestimmt worden .

Aus der Temperaturabhängigkeit der ET- Geschwindigkeitskonstanten konnten die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ nach Eyring bestimmt werden ³⁰ . Das Redoxpotential der $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+/2+}$ - Spezies ($E_{1/2}^{\text{O}} = -0.4 \text{ V vs. NHE}$) wurde mittels der cyclischen Voltammetrie in 0.1 M LiClO_4 - Lösung bestimmt (detaillierte Beschreibung der Methode folgt im Abschnitt 4.10) . Sowohl die Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-erster Ordnung in Abhängigkeit von der Temperatur , als auch die jeweiligen Aktivierungsparameter sind in den Tabellen (I) und (II) zusammengestellt . Die Abbildungen (2) und (3) zeigen die Abhängigkeit der ET-Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur .

Tab.I Pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstanten
für die Reduktion des $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ -Komplexes
mit $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
 $I=1.0 \text{ M LiClO}_4$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ HClO}_4 \text{ M}$ $[\text{Co(III)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

T, °C	$[\text{Cr}^{2+}]$, M	$10^6 k_{\text{obs}}$, s ⁻¹	$10^5 k_{\text{Cr}}$, M ⁻¹ s ⁻¹
25	0.13	5.2	3.76
	0.077	3.2	
	0.045	1.58	
	0.117 ^a	3.92	
40	0.117	15.3	11.8
	0.074	7.8	
48.5	0.074	13.7	25
	0.137	34.1	
	0.1 ^b	25.1	

$$\Delta H^\ddagger = 14.6 \pm 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -30 \pm 2.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{a) } [\text{Co(III)}]^{3+} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{b) } [\text{H}^+] = 0.5 \text{ M}$$

Tab.II Pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstanten
für die Reduktion des $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ - Komplexes
mit $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
 $\text{I}=1.0 \text{ M LiClO}_4$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ HClO}_4$, $[\text{Co}(\text{III})] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

T, °C	$[\text{V}^{2+}]$, M	$10^5 k_{\text{obs}}$, s ⁻¹	$10^4 k_V$, M ⁻¹ s ⁻¹
25	0.096	10.9	11.67
	0.053	6.45	
	0.026	3.05	
33.2	0.045 ^a	10.2	23.5
	0.022	5.3	
	0.054	12.5	
	0.0085	2.0	
40.4	0.00605	25.4	41.1
	0.009	3.67	
	0.046	19.4	
	0.018	7.4	

$$\Delta H^\ddagger = 14.6 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -23 \pm 0.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\text{a) } [\text{H}^+] = 0.5 \text{ M}$$

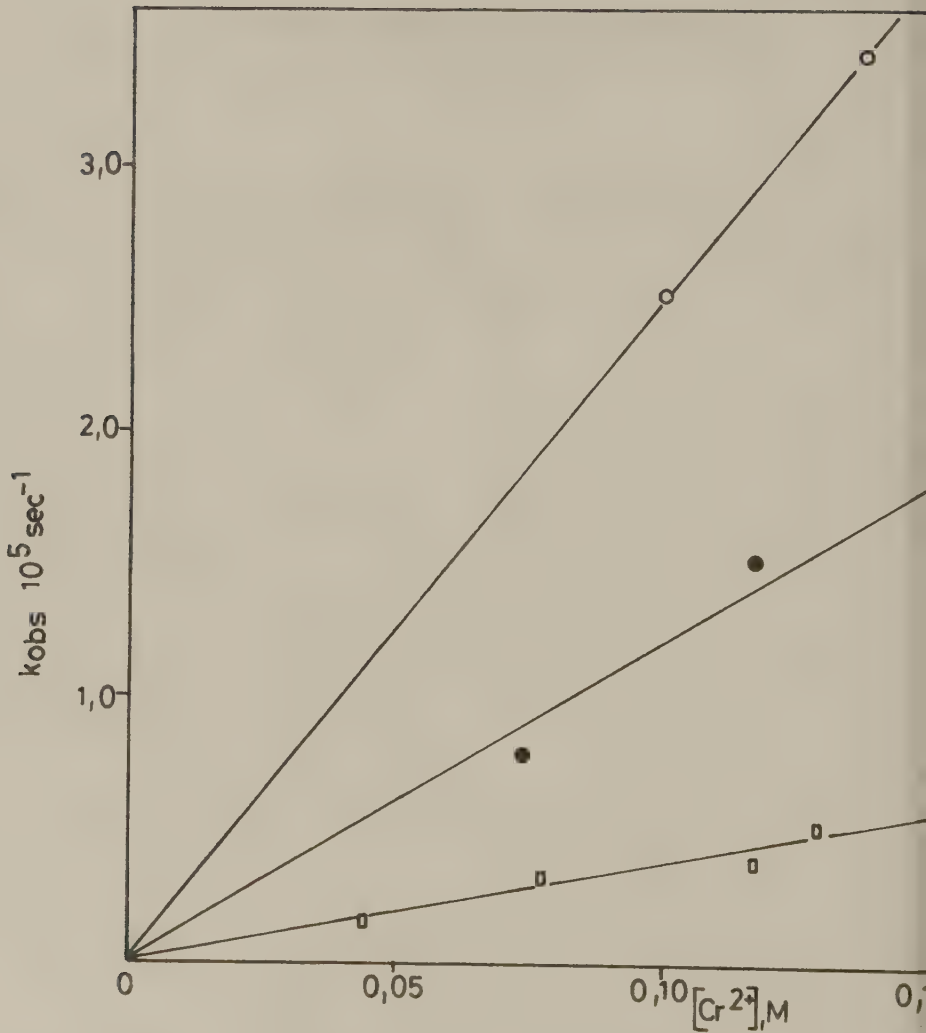


Abb.2 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[Cr^{2+}]$ bei der Reduktion des $[Co(nane)_2]^{3+}$ -Komplexes durch $[Cr]^{2+}$ bei verschiedenen Temperaturen :

- 25.0 °C
- 40.4 °C
- 48.5 °C

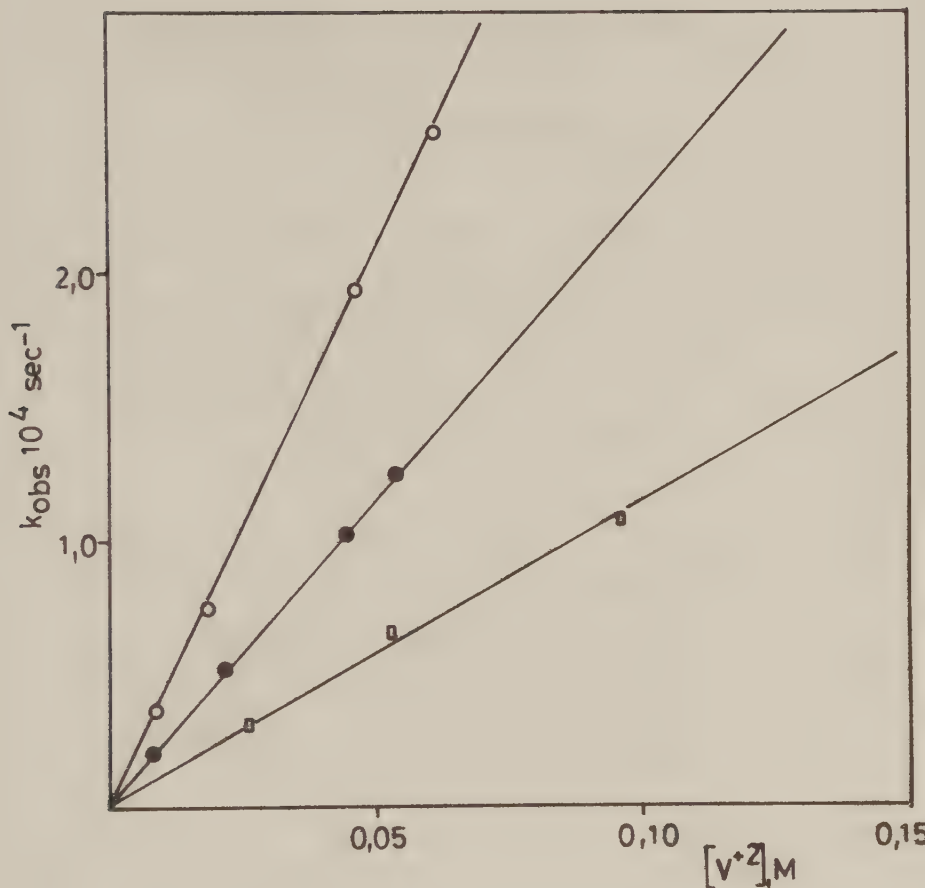
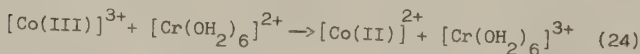


Abb.3 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[V]^{2+}$ bei der Reduktion des $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ -Komplexes durch $[V]^{2+}$ bei verschiedenen Temperaturen :

- 25.0 °C
- 33.2 °C
- 40.4 °C

3.1.2 Reduktion des bis - (dipropylentriamin)
kobalt(III) - Komplexes mit $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{2+}_6$

Die Stöchiometrie der Reduktion kann durch Gleichung (24) beschrieben werden :



Die kinetischen Messungen erfolgten unter Bedingung pseudo-erster Ordnung mit dem Reduktionsmittel im Überschuß (512 nm - erster d-d-Übergang des $\text{Co}(\text{III})$ - Komplexes) . Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante unter diesen Bedingungen ist wie im Abschnitt 3.1.1

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} * K_o [\text{Cr}^{2+}] \quad (25)$$

mit $k = k_{\text{et}} * K_o$ als zweite Ordnung Geschwindigkeitskonstante .

Die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur und die jeweiligen Aktivierungsparameter sind in Tabelle (III) zusammengestellt .

Das Redoxpotential $E_{1/2}^o$ für $[\text{Co}(\text{dpt})_2]^{3+/2+}$ in 0.1 M LiClO_4 - Lösung beträgt +0.28 V vs. NHE .

Tab.III Pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstanten
für die Reduktion des $[\text{Co}(\text{dpt})_2]^{3+}$ - Komplexes
mit $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
 $I=1.0 \text{ M LiClO}_4$, $[\text{H}^+] = 0.05 - 0.2 \text{ M}$
 $[\text{Co(III)}] = 5 \cdot 10^{-4} - 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

T, °C	[Cr ²⁺], M	10 ³ k _{obs} , s ⁻¹	10 ² k _{Cr} , M ⁻¹ s ⁻¹
25	0.0095	0.85	9.7
	0.051	5.50	
30	0.0091	1.08	12.2
	0.031	3.80	
34.2	0.0093	1.37	15.2
	0.03	4.77	
38.8	0.032	5.6	17.5
	0.0091	1.6	
42.8	0.0088	1.9	21.3

$$\Delta H^\ddagger = 7.5 \pm 0.28 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -38 \pm 0.9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Diskussion der Ergebnisse in 3.1.1 und 3.1.2

Die beobachteten Absorptionsänderungen während der Reaktionen von $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{dpt})_2]^{3+}$ mit den Reduktionsmitteln $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ bzw. $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ zeigen, daß das Kobalt(III)-Zentrum vollständig reduziert wird.

Die Unabhängigkeit der ET-Geschwindigkeitskonstante von der $[\text{H}^+]$ - Konzentration ist ein Zeichen dafür, daß die Reduktion dieser Kobalt-Komplexe innerhalb eines Ionenpaares ablaufen müssen, da diese Verbindungen keine verbrückten Komplexe des "inner-sphere" Typs ausbilden können. Das Verhältnis $k_{\text{Cr}^{2+}} / k_{\text{V}^{2+}} = 0.032$ für die Reduktion des $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ -Komplexes ist ein weiterer Hinweis für einen "outer-sphere" Mechanismus³¹.

Die unterschiedliche Reaktivität des $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ -Komplexes mit den Reduktionsmitteln $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$ und $\text{V}^{2+}_{\text{aq}}$ ($k_{\text{Cr}^{2+}} = 3.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{V}^{2+}} = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) kann auf Grund der Franck-Condon-Barriere interpretiert werden. Die Oxidation von $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$ bedingt die Übertragung eines Elektrons aus dem antibindenden e_g -Orbital zum Oxidationsmittel; im Gegensatz zu der Oxidation von $\text{V}^{2+}_{\text{aq}}$ bei dem ein Elektron des nichtbindenden t_{2g} -Orbitals beteiligt ist.

Die Bindungsabstände unterscheiden sich im $\text{V}^{2+}_{\text{aq}}$ und $\text{V}^{3+}_{\text{aq}}$ nur wenig - die Franck-Condon-Barriere ist gegenüber der beim $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}} - \text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}$ relativ klein³².

Bei der Reduktion von $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ mit $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ handelt es sich um einen endergonischen Prozeß, d.h. ΔG_{12}^0 der Reaktion ist positiv. Das Redoxpotential des Reduktans $\text{V}^{2+}_{\text{aq}}$ beträgt -0.23 V gegen NHE, während das Oxidationsmittel das niedrige Potential von -0.4 V vs. NHE hat.

Für ΔG_{12}^0 ergibt sich damit $+3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Labilität der gebildeten $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{2+}$ -Spezies gegenüber Protonen sollte hierbei der Grund sein, weshalb die Reaktion unter den gewählten Bedingungen dennoch abläuft. Die Stabilität von $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{2+}$ im wäßrigen Medium (pH = 5 - 7) ist reaktiv groß - die CV-Messungen und die Aufnahme des UV-Spektrum bestätigen dieses.

Experimente in 0.1 M HClO_4 zeigen jedoch, daß die Zersetzung dieser Spezies innerhalb von wenigen Minuten stattfindet.

(Puls-Radiolyse Experimente ergaben für die Reaktion $\text{Co}(\text{en})_3^{2+} + \text{pH} = 2.5 \rightarrow \text{Co}(\text{en})_2^{2+} + \text{enH}^+ \quad t_{1/2} = 320 \text{ } \mu\text{s}$)³³. Das bedeutet, daß die Einstellung eines Gleichgewichtes bei der ET-Reaktion nicht vorhanden sein kann, da der Zerfall der $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{2+}$ -Spezies in die Produkte sehr schnell erfolgt. Da die Kinetik der Reduktion aber keine Säureabhängigkeit zeigte, kann man schließen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion der ET-Prozeß sein muß.

Die gefundene Differenz in der Reaktivität der $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ - und $[\text{Co}(\text{dpt})_2]^{3+}$ -Komplexe mit dem Reduktionsmittel $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kann nach Marcus^{26,34,35} (Gleichung 26) zwei Gründe haben:

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 0.5 \Delta G_1^\ddagger + 0.5 \Delta G_2^\ddagger + 0.5 \Delta G_{12}^0 \quad (26)$$

Einmal zeigen beide Reaktionen stark unterschiedliche chemische Triebkräfte; die Reaktion von $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ mit $\text{Cr}_{\text{aq}}^{2+}$ ist schwach exergonisch ($\Delta G_{12}^0 = -0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) während die von $[\text{Co}(\text{dpt})_2]^{3+}$ mit $\text{Cr}_{\text{aq}}^{2+}$ stark exergonisch ist ($\Delta G_{12}^0 = -16 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Andererseits ist die Franck-Condon-Barriere der beiden Kobalt(III) - Komplexe möglicherweise unterschiedlich - d.h. die jeweiligen Elektronenaustauschgeschwindigkeits - konstanten unterscheiden sich stark - trotz gleicher CoN_6 - Chromophore in beiden Fällen .

Unter Verwendung der Marcus-Theorie (Gleichung 26) auf die Daten dieser Arbeit und der in der Literatur angegebenen Daten für die Reduktion verschiedener Co(III)N_6 - Komplexe mit $[\text{Cr(OH}_2)_6]^{2+}$ und $[\text{V(OH}_2)_6]^{2+}$ gelingt es , eine Beziehung zwischen den Aktivierungsparametern $\Delta G_{12}^\ddagger$ und der freien Enthalpie der Reaktion ΔG_{12}^0 zu erhalten . Die Auftragung von $\Delta G_{12}^\ddagger$ gegen ΔG_{12}^0 ergibt eine Gerade mit der Steigung von 0.49 im Falle von $[\text{V(OH}_2)_6]^{2+}$ und 0.4 im Falle von $[\text{Cr(OH}_2)_6]^{2+}$ als Reduktionsmittel (Abb. 4) . Die relativ gute Gültigkeit der Marcus - Theorie für die meisten ermittelten Daten in Abb.(4) erlaubt eine ungefähre Berechnung der Austauschgeschwindigkeitskonstanten . In Tabelle IV befinden sich die berechneten und gemessenen Austauschgeschwindigkeitskonstanten k_{22} für eine Reihe von Kobalt(III)-Komplexen unter Anwendung des $\text{V}_{\text{aq}}^{2+}$ -Ions als Reduktionsmittel .

Ein Hinweis , daß die näherungsweise berechneten Austauschgeschwindigkeiten der $[\text{Co(nane)}_2]^{3+}$ und $[\text{Co(dpt)}_2]^{3+}$ Komplexe verwendbar sind , ist die relativ gute Übereinstimmung der berechneten Austauschgeschwindigkeiten der $[\text{Co(phen)}_3]^{3+}$, $[\text{Co(bpy)}_3]^{3+}$ und $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ mit den experimentell bestimmten Werten und die lineare Abhängigkeit der freien Energie ΔG_{12}^0 von der freien Aktivierungsenergie $\Delta G_{12}^\ddagger$ (Steigung 0.5) .

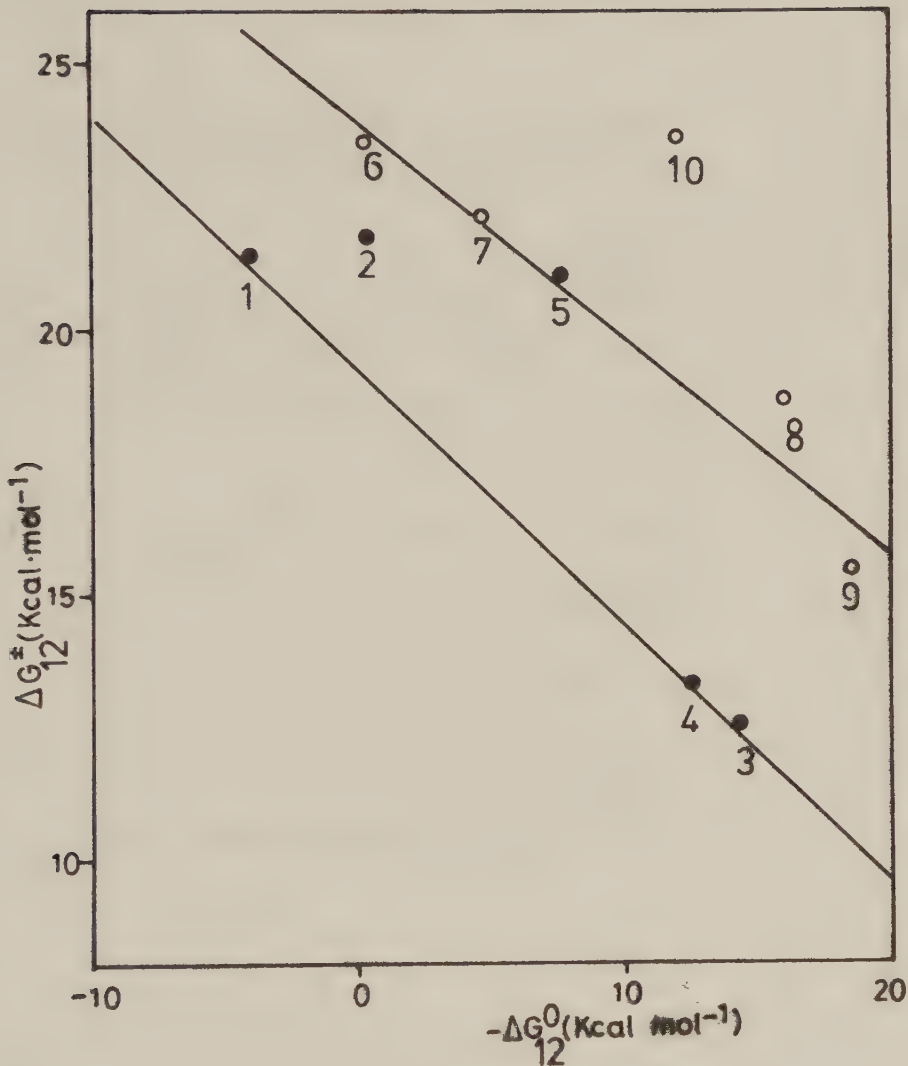


Abb. 4 Auftragung von $\Delta G^{\ddagger}$ gegen $-\Delta G^{\circ}$ für die Reduktion verschiedener $\text{Co}(\text{III})\text{N}_6$ -Komplexe mit den Reduktionsmitteln:

- = $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ○ = $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1) $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ | 2) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ |
| 3) $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ | 4) $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ |
| 5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | 6) $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$ |
| 7) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ | 8) $[\text{Co}(\text{dpt})_2]^{3+}$ |
| 9) $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ | 10) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ |

Tab.IV Vergleich der berechneten und gemessenen k_{22} -
Werte nach der Marcus-Theorie ^a

Oxidant	$E_{1/2}^{\circ} (V)$	$k_{12}, M^{-1}s^{-1}$	$k_{22}, M^{-1}s^{-1}$ berechnet	$k_{22}, M^{-1}s^{-1}$ gemessen	Lit.
$[Co(phen)_3]^{3+}$	0.39	$3.8 \cdot 10^3$	0.62	40	28,37
$[Co(bpy)_3]^{3+}$	0.315	$1.1 \cdot 10^3$	0.52	20	37,38
$[Co(en)_3]^{3+}$	-0.215	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	36,37
$[Co(nane)_2]^{3+}$	-0.4	$1.19 \cdot 10^{-3}$	0.13		diese Ar
$[Co(dpt)_2]^{3+}$	0.28	3.9^b	$1.5 \cdot 10^{-5}$		diese Ar

a) $[V(OH_2)_6]^{2+}$ als Reduktionsmittel ^{28,37}, $E_{1/2}^{\circ} = -0.23 V$

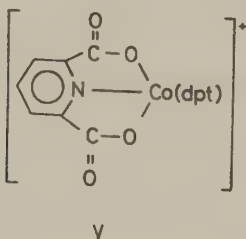
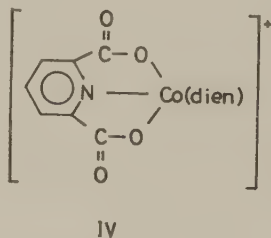
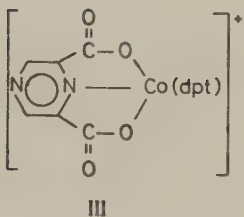
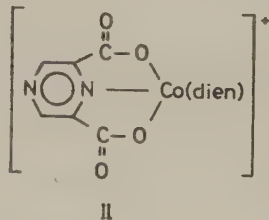
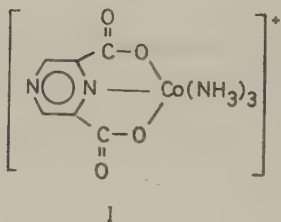
$$k_{11} = 1 \cdot 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$$

b) $k_{12} = 3.9 M^{-1}s^{-1}$ berechnet unter Annahme, daß $k_{V^{2+}}/k_{Cr^{2+}} = 40$

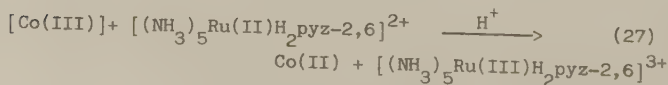
Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Ähnlichkeit des berechneten Wertes für $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+/2+}$ ($k_{22} = 0.13 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit dem gemessenen Wert ($k_{22} = 4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) für $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$ 39.

Bei Anwendung der Austauschgeschwindigkeitskonstanten des Reduktionsmittel $\text{Cr}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$ ($k_{11} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sind die Abweichungen der berechneten (Marcus-Gleichung) von den gemessenen Werten für k_{22} der verschiedenen Kobalt(III)-Komplexe wesentlich größer .

3.1.3 A) Reduktion der Komplexe des Typs $[(\text{pyz-2,6})\text{Co(L)}]^+$
und $[(\text{py-2,6})\text{Co(L)}]^+$ mit $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$



Die Stöchiometrie der Reduktion der Komplexe I-V mit dem Reduktionsmittel $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ kann durch Gleichung (27) beschrieben werden :



Alle kinetischen Messungen erfolgten unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung mit den Oxidationsmitteln im Überschuß ($I = 0.1 \text{ M}$, $[H^+] = 0.1 \text{ M HClO}_4$) .

Da das Redoxpotential des Reduktionsmittels $[(NH_3)_5Ru(II)H_2pyz-2,6]^{2+}$ eine pH-Abhängigkeit zeigte ($pH = 1$; $E_{1/2}^0 = 0.58 \text{ V}$ und $pH=3$; $E_{1/2}^0 = 0.45 \text{ V}$) wurde die $[H^+]$ - Konzentration konstant gehalten (0.1 M) .

Der Verlauf der Reaktion wurde spektralphotometrisch bei 538 nm als Funktion der Zeit verfolgt . Man beobachtet eine Absorptionsabnahme , da der $Ru(II)$ -Komplex bei dieser Wellenlänge ein Absorptionsmaximum zeigte .

Die vollständige Oxidation der $[(NH_3)_5Ru(II)H_2pyz-2,6]^{2+}$ Spezies zu dem entsprechenden $Ru(III)$ -Komplex konnte spektralphotometrisch festgelegt werden . Nach Beendigung der Reaktion wurde der $[(NH_3)_5Ru(III)H_2pyz-2,6]^{3+}$ - Komplex in Lösung quantitativ in den $[(NH_3)_5Ru(II)H_2pyz-2,6]^{2+}$ - Komplex überführt .

Das experimentelle Zeitgesetz der Reaktion ist erster Ordnung bezüglich der Oxidationsmittel und der Reduktionsmittel :

$$-\frac{d[Ru(II)]}{dt} = k [Co(III)][Ru(II)] \quad (28)$$

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen unter den angegebenen Meßbedingungen folgende Abhängigkeit :

$$k_{obs} = k [Co(III)] \quad (29)$$

Das allgemeine Zeitgesetz für einen "outer-sphere"-Reaktionsweg wird wie im Abschnitt 3.1.1 unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durch folgende Gleichung beschrieben :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{et}} K_o [\text{Co(III)}]}{1 + K_o [\text{Co(III)}]} \quad (30)$$

Da $K_o [\text{Co(III)}] \ll 1$ ist - beide Reaktionspartner haben positive Ladungen - vereinfacht sich die Gleichung (30) zu :

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} * K_o [\text{Co(III)}]$$

und $k_{\text{obs}} = k [\text{Co(III)}] \quad (31)$

Die Gleichung (31) ist mit Gleichung (29) identisch . Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die Aktivierungsparameter nach Eyring bestimmt ³⁰.

Mittels der cyclischen Voltammetrie wurden die Redoxpotentiale der verschiedenen Kobalt(III)-Komplexe bestimmt . Bei allen untersuchten Kobalt(III)-Komplexe zeigten die Voltammogramme reversibles oder quasi-reversibles Verhalten . Der " Peak-Peak " -Abstand betrug 60-80 mV bei einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von $V = 100 \text{ mV/s}$. Das Redoxpotential des $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ - Komplexes wurde ebenfalls mit der cyclischen Voltammetrie bestimmt , jedoch mit einer Glassy-Carbon-Elektrode als Arbeitselektrode . Das Voltammogramm zeigte in 0.1 M HClO_4 vollkommen reversibles Verhalten .

Der $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})\text{H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ -Komplex zeigte in 0.1 M HClO_4 -Lösung eine sehr hohe Stabilität (innerhalb von 48 h zeigte das UV-Spektrum keine Änderung, $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$, $\epsilon = 10.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). In den Tab. V und VI sind die Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-erster Ordnung in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reduktion der verschiedenen Kobalt(III)-Komplexe mit dem Reduktionsmittel $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})\text{H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ zusammengestellt. Tab. VII gibt die jeweiligen Aktivierungsparameter und die Redoxpotentiale wieder.

Tab.V Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-erster
Ordnung für die Reduktion der Komplexe des Typs
 $[(L)Co(pyz-2,6)]^+$ mit $[(NH_3)_5Ru(II)H_2pyz-2,6]^{2+}$ a

I = 0.1 M $[H^+] = 0.1$ M $HClO_4$ $\lambda_{max} = 538$ nm

Komplex : $[(dpt)Co(pyz-2,6)]^+$

T , °C	$10^4 [Co(III)]$	$10^5 [Ru(II)]$	$10^4 k_{obs}, s^{-1}$	k , $M^{-1}s^{-1}$
17.2	8.0	1.55	7.32	0.86
	17.5	1.55	14.30	
25	8.0	2.60	10.50	1.27
	17.5	2.60	22.50	
	1.6	2.60	1.94	
30.8	17.5	2.60	30.46	1.80
	8.0	2.60	14.85	
39	8.0	1.55	21.10	2.66
	4.0	1.55	10.74	

a) Das Redoxpotential für $[(NH_3)_5RuH_2pyz-2,6]^{3+/2+}$:
 $E_{1/2}^0 = 0.58$ V in 0.1 M $HClO_4$

Komplex : $[(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+$

T , °C	$10^4 [\text{Co(III)}]$	$10^5 [\text{Ru(II)}]$	$10^4 k_{\text{obs}} , \text{s}^{-1}$	$k , \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
17.2	16.9	2.60	6.26	0.37
25	2.67	2.60	1.53	0.64
	13.30	2.60	9.58	
	6.54	1.55	4.20	
34	6.54	1.55	6.83	1.0
39	13.0	2.60	21.10	1.51
	6.32	2.60	10.32	
	1.45	2.60	2.00	
43.6	6.54	1.55	12.64	1.93
	6.54	2.60	12.60	
44.5	2.9	1.55	6.3	2.17

Komplex : $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+$

T , °C	$10^4 [\text{Co(III)}]$	$10^5 [\text{Ru(II)}]$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	k , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
17.2	16.4	1.36	3.60	2.20
	5.0	1.36	1.10	
25	10.10	1.07	4.10	4.16
	4.97	2.00	2.00	
	2.50	1.00	0.94	
38.2	9.60	1.00	7.30	7.45
	4.60	1.00	3.36	
43.2	2.80	1.00	2.70	9.45
	9.50	1.00	8.90	
	4.50	1.00	4.10	

Tab.VI Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-erster
Ordnung für die Reduktion der Komplexe des Typs
 $[(L)Co(py-2,6)]^+$ mit $[(NH_3)_5Ru(II)H_2pyz-2,6]^{2+}$

$I = 0.1 \text{ M}$ $[H^+] = 0.1 \text{ M HClO}_4$ $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$

Komplex : $[(dpt)Co(py-2,6)]^+$

T , °C	$10^3 [Co(III)]$	$10^5 [Ru(II)]$	$10^5 k_{\text{obs}}, s^{-1}$	$k, M^{-1}s^{-1}$
25.8	1.58	1.55	4.40	0.028
34	1.52	2.60	7.30	0.048
43.6	1.58	1.55	15.00	
	0.63	1.55	6.00	0.094

Komplex : $[(dien)Co(py-2,6)]^+$ a

T , °C	$10^3 [Co(III)]$	$10^5 [Ru(II)]$	$10^5 k_{\text{obs}}, s^{-1}$	$k, M^{-1}s^{-1}$
34.2	2.86	2.32	5.96	0.021
43.4	2.86	2.32	13.70	0.048
52.4	2.86	2.32	30.00	
	1.43	2.32	14.80	0.100

a) Der $[(dien)Co(py-2,6)]^+$ wurde als Chlorid isoliert und
in 0.1 M HCl vermessen

Tab.VII Redoxpotentiale für die Co(III)/Co(II) Paare und die Aktivierungsparameter für die Reduktion der verschiedenen Co(III)-Komplexe mit $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$

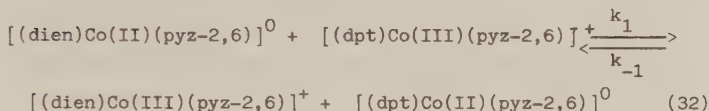
Komplex	$E_{1/2}^a$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+$		8.0 ± 0.2	-28.7 ± 0.6
$[(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+$	0.24	10.8 ± 0.4	-23.1 ± 1.0
$[(\text{dpt})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+$	0.33	9.1 ± 0.1	-27.3 ± 0.3
$[(\text{dien})\text{Co}(\text{py-2,6})]^+$	0.08	17.1 ± 0.2	-10.4 ± 0.6
$[(\text{dpt})\text{Co}(\text{py-2,6})]^+$	0.16	12.2 ± 0.4	-24.6 ± 1.0

a) Redoxpotentiale Co(III)/(II) vs. NHE in 0.1 M LiClO₄ bei 25°C

b) das Redoxpotential für $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{3+/2+}$ in 0.1 M HClO₄ (25°C) ist 0.58 vs. NHE

$$\text{B. } \frac{\text{Das Gleichgewicht } [(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^{+/0} + [(\text{dpt})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^{+/0}}$$

Da im neutralen , wäßrigen Medium die Kobalt(II)-Komplexe mit je zwei dreizähligen Liganden kinetisch stabil sind , konnte die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



durch experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} bestimmt werden . Da andererseits die cyclischen Voltammogramme der Redoxpaare $[(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^{+/0}$ und $[(\text{dpt})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^{+/0}$ reversibel sind , konnten die jeweiligen Redoxpaare gemessen und damit die Gleichgewichtskonstante der Reaktion auch direkt experimentell bestimmt werden .

In Tab. VIII sind die kinetischen Daten zusammengefaßt . Die Hinreaktion (k_1) wurde spektralphotometrisch bei 470 nm verfolgt , der Co(III)-Komplex war mindestens in 10-fachen Überschuß über dem Co(II)-Komplex vorhanden (pseudo-erster Ordnung Bedingung) . Das Zeitgesetz ist erster Ordnung bzgl. Reduktans als auch Oxidans .

Die Rückreaktion (k_{-1}) wurde ebenfalls unter den oben genannten Bedingungen vermessen - jedoch bei 440 nm .

Berechnet man K aus k_1 und k_{-1} so erhält man für die Reaktion (32) einen Wert von 34.5 . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem mittels der cyclischen Voltammetrie ermittelten Wert von 37.6 .

Tab. VIII Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-erster Ordnung für
 die Reaktion $[(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+/\text{O} + [(\text{dpt})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+/\text{O}$
 $\text{I} = 0.1 \text{ M LiClO}_4$, $\text{T} = 25^\circ \text{C}$, $\lambda = 470 \text{ nm}$

$10^4 [(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^0$, M	$10^3 [(\text{dpt})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+$, M	$10^3 k_{\text{obs}}$, s ⁻¹	k_1 , M ⁻¹ s ⁻¹
3	1.9	0.44	0.3
3	2.5	0.73	
1.9	6.3	1.90	
$[(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+$, M	$[(\text{dpt})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^0$, M	k_{obs} , s ⁻¹ ^a	k_{-1} , M ⁻¹ s ⁻¹
$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.84 \cdot 10^{-5}$	0.0087

a) $\lambda = 440 \text{ nm}$

Erste Hinweise für die Stabilität der Co(II)-Spezies der Komplexe $[(\text{dien})\text{Co}(\text{II})(\text{pyz}-2,6)]^0$ und $[(\text{dpt})\text{Co}(\text{II})(\text{pyz}-2,6)]^0$ konnten aus den reversiblen cyclischen Voltammogrammen entnommen werden. Zur Bestätigung der Stabilität dieser Kobalt(II)-Verbindungen wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Eine $1.5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung der jeweiligen Kobalt(III)-Komplexe (in 0.1 M LiClO_4 , pH=7) wurden unter Argon mit Zinkamalgam reduziert und das UV-Spektrum aufgenommen. Innerhalb der ersten 20 h trat keine wesentliche Änderung im Spektrum auf.

Diskussion der Ergebnisse in 3.1.3

a) Das UV-Spektrum von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})\text{H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$

Die breiten sichtbaren Absorptionsbanden von Pentaamminruthenium(II)-Komplexen mit Pyrazin oder anderen stickstoffhaltigen aromatischen Liganden werden als Metall $\rightarrow$ Ligand ($\pi d \rightarrow \pi^*$) Charge-Transfer Übergänge interpretiert ⁴⁰.

Elektronenziehende Substituenten am heterocyclischen Ring ergeben eine starke bathochrome Verschiebung im Gegensatz zu elektronendrückenden Substituenten, die eine hypsochrome Verschiebung bewirken.

Der $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})(\text{pz})]^{2+}$ -Komplex hat das Absorptionsmaximum bei 472 nm ⁴⁰ - im Gegensatz zu dem $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})\text{H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ -Komplex, der ein Maximum (in 0.2 M HClO_4) bei 538 nm aufweist. Bei pH = 4.5 (Acetatpuffer) liegt die deprotonierte Spezies $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})(\text{pyz-2,6})]^0$ vor, und das Absorptionsmaximum verschiebt sich nach 506 nm. (ϵ -Wert von $10.2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) .

Die stark bathochrome Verschiebung von fast 70 nm deutet auf eine wesentliche Verstärkung der Ru(II) $\rightarrow$ L Rückbindung durch Protonierung der Carboxylgruppen hin.

Vergleicht man nun die Redoxpotentiale der $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{3+/2+}$ ($E_{1/2}^0 = 0.58 \text{ V}$) und $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})]^{2+/1+}$ ($E_{1/2}^0 = 0.45 \text{ V}$), so ist deutlich zu sehen, daß sich auch hier ein elektronischer Effekt bemerkbar macht.

Eine Verstärkung der Rückbindung führt zu einer Erhöhung der oxidierenden Wirkung - denn eine stärkere Elektronendelokalisation zwischen Metall und Ligand begünstigt die Bildung der zweiwertigen Stufe ^{41,42}.

b) Die Reduktion der Komplexe I-V mit dem Reduktionsmittel $[(\text{NH}_3)_3\text{Ru(II)H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$

Da weder die Komplexe des Co(III) noch das Reduktionsmittel über einen substitutionslabilen Liganden in der ersten Koordinationssphäre verfügen, muß der Mechanismus der Elektronenübertragung "outer-sphere" erfolgen. Da das angewandte Reduktionsmittel in diesen Reaktionen ein positiveres Redoxpotential ($E_{1/2}^{\circ} = 0.58 \text{ V}$) als die verschiedenen Kobalt(III)-Komplexe ($E_{1/2}^{\circ} = 0.086-0.33 \text{ V}$) hat, handelt es sich um endergonischen Prozesse d.h. ΔG_{12}° - die Änderung der freien Enthalpie dieser Reaktionen - ist positiv.

Die Auftragung von $\Delta G_{12}^{\ddagger}$ - der freien Aktivierungsenthalpie - gegen ΔG_{12}° - der Änderung der freien Enthalpie - für die verschiedenen Ru(II)-Co(III) Reaktionen (Abb. 5) ergibt eine Gerade mit der Steigung von 0.57 - eine recht gute Übereinstimmung mit der Marcus Theorie^{34,35}, welche eine Steigung von 0.5 voraussagt. Die Abb. (5) ermöglicht eine Abschätzung (aus meßtechnischen Gründen ist eine direkte Bestimmung nicht möglich) des Redoxpotentials des Paares $[(\text{NH}_3)_3\text{Co(pyz-2,6)}]^{+/0}$ ($E_{1/2}^{\circ} = 0.37 \text{ V}$ gegen NHE).

Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit der Komplexe I-V kann man annehmen, daß die Triebkraftänderung der wesentliche Faktor für die Reaktivitätsunterschiede dieser Kobalt-Komplexe ist; d.h. daß die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten ähnlich sein sollten. Unter dieser Voraussetzung können die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion der verschiedenen Kobalt(III)-Komplexe mit dem gleichen Reduktionsmittel mit den aus den Redoxpotentialen berechneten Werten verglichen werden. Es gilt die Beziehung:

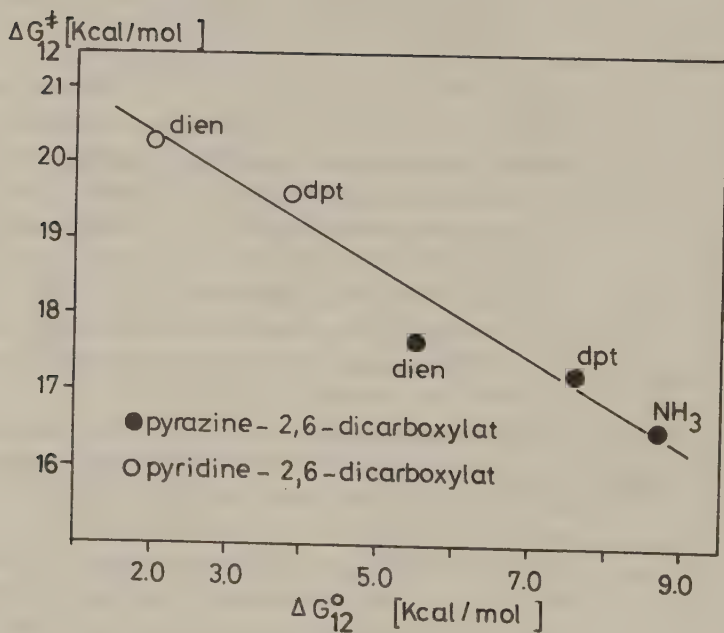


Abb.5 Auftragung von $\Delta G^\ddagger$ gegen ΔG° für die Reduktionen der Komplexe des Typs $[(L)Co(III)(pyz-2,6)]^+$ und $[(L)Co(III)(py-2,6)]^+$ mit $[(NH_3)_5Ru(II)H_2pyz-2,6]^{2+}$

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \left(\frac{K_{12}}{K_{13}} \right)^{1/2} \quad (33)$$

(Index 1 bezieht sich auf das Reduktionsmittel Ru(II) und Index 2 und 3 auf verschiedene Co(III)-Komplexe) .

Tab. IX stellt die berechneten und gemessenen k_{12}/k_{13} Daten der untersuchten Reaktionen zusammen .

Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten durch Anwendung von Gleichung (33) gibt einen Hinweis darauf , daß die Austauschgeschwindigkeitskonstanten dieser Kobalt-Komplexe einander sehr ähnlich sein müssen .

Tab.IX Berechnete und gemessene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reduktion der verschiedenen

$[(L_1)Co(III)(L_2)]$ - Komplexe mittels $[(NH_3)_5RuH_2pyz-2,6]^{2+}$ in 0.1 M $HClO_4$ bei $25^\circ C$

Komplexe	$(\frac{k_{12}}{k_{13}})^{1/2} = \frac{k_{12}}{k_{13}}$	
	ber.	gem.
$[(dpt)Co(pyz-2,6)]^+ / [(dien)Co(pyz-2,6)]^+$	6.1	2
$[(dpt)Co(pyz-2,6)]^+ / [(dpt)Co(py-2,6)]^+$	26.5	45.7
$[(dpt)Co(pyz-2,6)]^+ / [(dien)Co(py-2,6)]^+$	124	147
$[(dien)Co(pyz-2,6)]^+ / [(dpt)Co(py-2,6)]^+$	4.3	23
$[(dien)Co(pyz-2,6)]^+ / [(dien)Co(py-2,6)]^+$	20	74
$[(dpt)Co(py-2,6)]^+ / [(dien)Co(py-2,6)]^+$	4.7	3.2
$[(NH_3)_3Co(pyz-2,6)]^+ / [(dpt)Co(pyz-2,6)]^+$	2	3.3
$[(NH_3)_3Co(pyz-2,6)]^+ / [(dien)Co(pyz-2,6)]^+$	12.6	6.5

C. Die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskon-
stanten für [(dien)Co(pyz-2,6)]^{+ / 0} und
[(dpt)Co(pyz-2,6)]^{+ / 0}

Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit und der Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gemessenen Verhältnis ($k_{12} / k_{13} = 6.1$ bzw. 2.0) dieser Kobalt-Komplexe kann man annehmen , daß die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten etwa gleich sind . Unter dieser Voraussetzung vereinfacht sich die Marcus-Gleichung zu :

$$k_{Aust} = \frac{k_1}{(K_1)^{1/2}} \quad (34)$$

wobei k_1 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion (Reaktion 32) und K_1 die Gleichgewichtskonstante ist , welche aus kinetischen Daten und aus der Messung der Redoxpotentiale bestimmt worden ist . Somit ergibt die Berechnung für k_{Aust} ein Wert von $4.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 25°C und $I=0.1 \text{ M}$.

Nun ist aber eine Abschätzung der Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstante für $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{3+/2+}$ möglich . Aus der Marcus-Gleichung ergibt sich für die Berechnung von k_{11} der Wert von $9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($K_{12} < 10^{-5}$, $f \approx 0.5$) .

Dieser stimmt mit denen in der Literatur ²⁹ angegebenen Austauschgeschwindigkeitskonstanten für analoge Systeme (z.B. $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(isn)}]^{3+/2+}$ $k_{11} = 4 \cdot 10^{+5}$ und $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru(bpy)}]^{3+/2+}$ $k_{11} = 2.1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) überein .

Empirisch kann man zeigen, daß die Auftragung der von Sutin et. al. gemessenen Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten für die $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{L})]$ -Komplexe²⁸, wobei L ein heterocyclischer, aromatischer Ligand ist, gegen die jeweiligen Redoxpotentiale $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$ einen linearen Zusammenhang ergibt (Abb. 6). Auch die hier berechnete Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstante für $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{3+/2+}$ liegt auf dieser Geraden. Dieser Befund stellt somit einen befriedigenden, unabhängigen Test für die Güte der Abschätzung dieser Größe dar.

Es besteht weiterhin ein Zusammenhang zwischen dem Absorptionsmaximum der $\pi d \rightarrow \pi^*$ Charge-Transfer Banden der $\text{Ru}(\text{II})$ -Komplexe und $E_{1/2}^0$ (Abb. 6).

Die freie Aktivierungsenthalpie ($\Delta G^\ddagger$) für einen Elektronenaustauschprozeß setzt sich aus folgenden Faktoren zusammen:

Die notwendige Reorganisation der Bindungslängen der Liganden in der Koordinationssphäre beider Reaktanten (Franck-Condon-Barriere $\Delta G_{\text{in}}^\ddagger$) und die Reorganisierung der Lösungsmittelmoleküle in der zweiten Koordinationssphäre ($\Delta G_{\text{out}}^\ddagger$):

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{in}}^\ddagger + \Delta G_{\text{out}}^\ddagger \quad (35)$$

Brown und Sutin¹⁰ konnten an Hand der Ru-N-Schwingung des $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Komplexes (500 cm^{-1})⁴³ und den Ru-N-Bindungsabständen in $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})]^{3+/2+}$ ⁴⁴ und cis- $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{isn})_2]^{3+/2+}$ ⁴⁵-Verbindungen zeigen, daß der Beitrag aus der Reorganisation der Bindungslängen klein ist ($\Delta G_{\text{in}}^\ddagger \approx 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der bestimmende Faktor der freien Aktivierungsenthalpie ($\Delta G^\ddagger$) in diesen Elektronenaustauschreaktionen dieser Rutheniumkomplexe ist also die Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle.

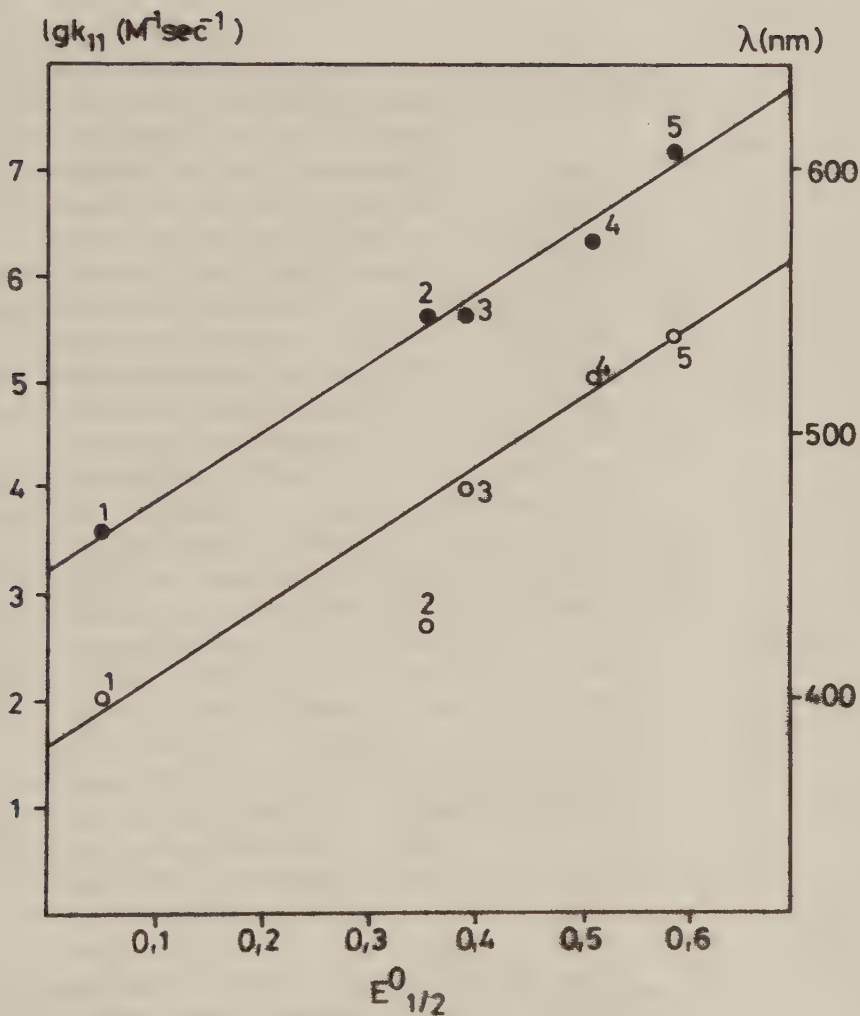


Abb. 6 Auftragung des Logarithmus der Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten und des Absorptionsmaximums der Ru(II)-Komplexe in Abhängigkeit vom Redoxpotential Ru(III)/Ru(II) :

- 1) $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$
- 2) $[(NH_3)_5Ru(nic)]^{3+/2+}$
- 3) $[(NH_3)_5Ru(isn)]^{3+/2+}$
- 4) $[(NH_3)_4Ru(bpy)]^{3+/2+}$
- 5) $[(NH_3)_5RuH_2pyz-2,6]^{3+/2+}$

• $\lg k_{11}$ vs $E^{\circ}_{1/2}$ (V)

○ λ (nm) vs $E^{\circ}_{1/2}$

Die Zunahme der Austauschgeschwindigkeitskonstanten k_{11} mit dem Redoxpotential $E_{1/2}^0$ bzw. mit den Absorptionsmaxima der ML-CT Übergänge kann wie folgt interpretiert werden : Taube et. al.⁴⁰ haben gezeigt , daß eine Abhängigkeit zwischen der Energie der antibindenden Orbitale und die der Charge-Transfer-Banden zu erwarten ist . Sie fanden eine lineare Abhängigkeit zwischen den polarographischen Redoxpotentialen der freien heterocyclischen Liganden Pyridin , Pyrazin , Pyridazin , Pyrimidin , Triazin und den Absorptionsmaxima der jeweiligen Pentaamminruthenium(II)-Azin-Komplexe . Wie Wiberg und Lewis⁴⁰ ebenfalls zeigen konnten , besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Redoxpotential und der berechneten Energie des LUMO dieser aromatischen Liganden . Man kann zeigen , daß eine Verstärkung der Ru(II) + L Rückbindung einer Erhöhung des Redoxpotentials Ru(III)/ Ru(II) entspricht^{42,46} . (Stabilisierung der zweiwertigen Stufe) ; das Ru(II)-Zentrum mit einem höheren Potential kann also leichter ein Elektron zu dem LUMO des Azin-Liganden abgeben als eine analoge Verbindung mit einem niedrigeren Potential .

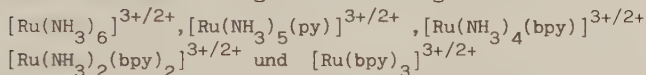
(Zum Vergleich $[(NH_3)_5Ru(py)]^{2+}$ $E_{1/2}^0 = 0.3 \text{ V}$ ²⁹ und $[(NH_3)_5Ru(pz)]^{2+}$ $E_{1/2}^0 = 0.49 \text{ V}$ ⁴¹ mit den berechneten Rückbindungsenergien (in kK) von 1.2 bzw. 2.3)⁴⁶ .

Je stärker die Ru(II) + L - ML-CT Rückbindung , desto kürzer werden die Ru-N-Bindungsabstände :

$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	$cis-[(NH_3)_4Ru(isn)_2]^{2+}$	$[(NH_3)_5Ru(pz)]^{2+}$
2.144	2.060	2.006 Å

Mit zunehmender Triebkraft wird die notwendige Energie für den $\pi d \rightarrow \pi^*$ Übergang also kleiner - somit verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu höheren Wellenlängen . Die Verkürzung der Bindungslänge spielt im Wesentlichen für die innere Reorganisationsbarriere keine Rolle (0.05 Å im Durchschnitt ergibt für $\Delta G_{in}^\ddagger$ ein Wert von 1.0 kcal mol⁻¹) - spricht jedoch für eine Verminderung der Ladungstrennung .

Somit sollte die Reorganisationsenergiebarriere der Lösungsmittelmoleküle $\Delta G_{\text{out}}^\ddagger$ negativer werden, so daß ein Zusammenhang zwischen k_{11} und der Energie der $\pi d + \pi^*$ Rückbindung zu erwarten ist. Ein weiterer Hinweis, daß die Reorganisierung der Lösungsmittelmoleküle in der zweiten Koordinationssphäre für $\Delta G^\ddagger$ der bestimmende Faktor ist, stellt die Abhängigkeit der Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von der absoluten Größe der Reaktanten dar. Brown und Sutin¹⁰ fanden eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der Austauschgeschwindigkeitskonstanten und den reziproken Abständen zwischen den Ru-Zentren für folgenden Verbindungen:



Unter Anwendung von Molekülmodellen und den kristallografischen Daten für $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})]^{3+/2+}$ ⁴⁴ wurde ein mittlerer Radius für $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{3+/2+}$ mittels Gleichung (36) berechnet:

$$\bar{a} = 0.5 (d_1 d_2 d_3)^{1/3} \quad (36)$$

wobei d_1 der Durchmesser entlang der L-Ru-L Achsen ist. Die verwendeten Werte für $\text{H}_3\text{N-Ru-NH}_3$ und $\text{H}_3\text{N-Ru-H}_2\text{pyz-2,6}$ sind 6.6 bzw. 15.8 Å.

Die Auftragung der gemessenen Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten gegen $1/\bar{r}$ ($\bar{r}$ ist der Abstand zwischen den Ru-Zentren, berechnet als $2\bar{a}$) wie es von Sutin et. al.¹⁰ gefunden wurde, ergibt eine gute Linearität. Die hier berechnete Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstante für $[(\text{NH}_3)\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{3+/2+}$ $k_{11} = 9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt auf dieser Geraden (Abb. 7).

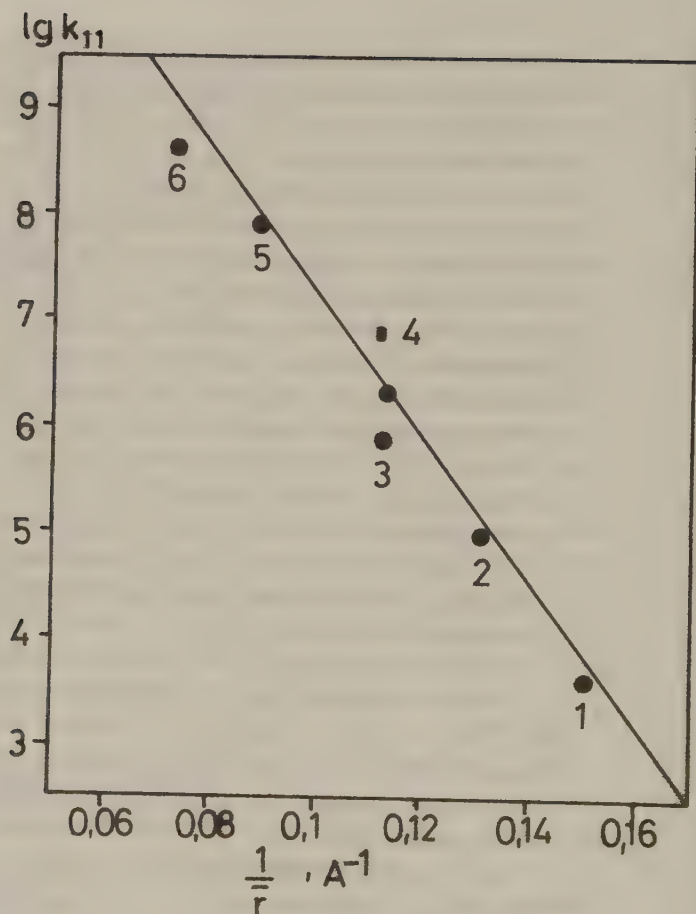


Abb. 7 Logarithmus der Austauschgeschwindigkeitskonstanten gegen den Reziprok der Abstände zwischen den Rutheniumzentren :

- | | |
|---|--|
| 1) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ | 2) $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{py})]^{3+/2+}$ |
| 3) $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{bpy})]^{3+/2+}$ | 4) $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{3+/2+}$ |
| 5) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2]^{3+/2+}$ | 6) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ |

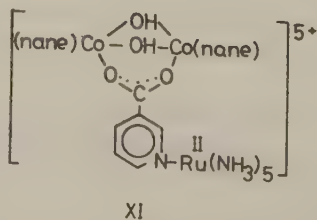
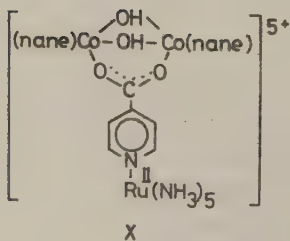
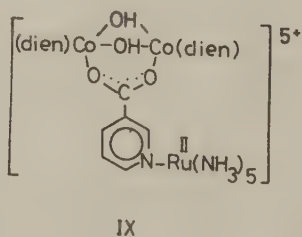
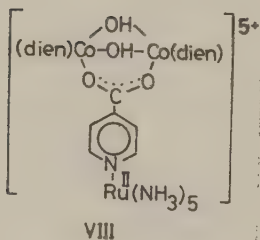
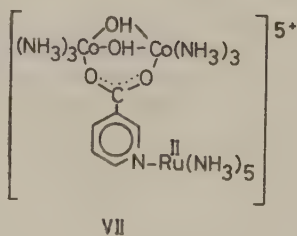
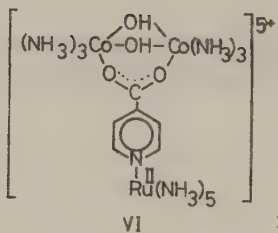
Ein Beweis für die Richtigkeit dieser experimentell gefundenen Tatsache ist die zunehmende Entropie ΔS_{rc}^0 (die Entropiedifferenz zwischen den Redoxpaaren Ru(III)/ (II)) mit abnehmender Größe der Liganden . Zum Vergleich ⁴⁷

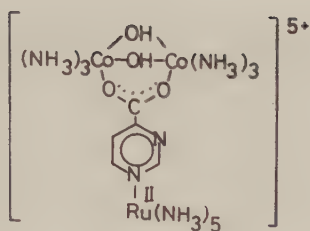
	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$	
$\Delta S_{rc}^0 =$	18.5	1.0	$\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Dieses kann man so erklären , daß ein abnehmender Radius des Moleküls eine größere Polarisierung der Lösungsmittelmoleküle bedingt .

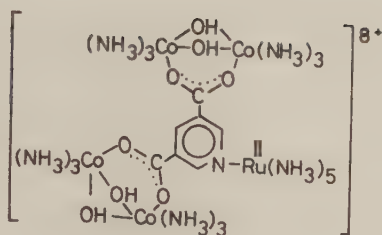
3.2 " Inner-sphere " - Reaktionen

3.2.1 Intramolekularer Elektronentransfer in Komplexen des Typs Ru(II)LCo(III)_n

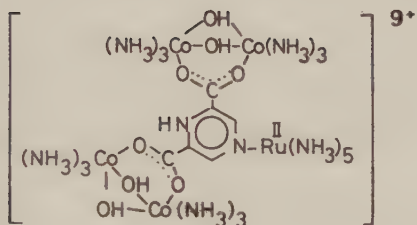




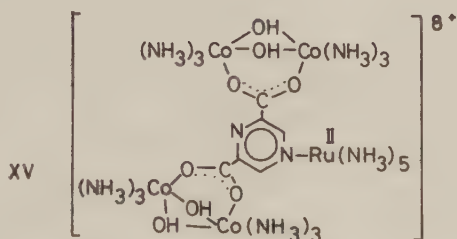
XII



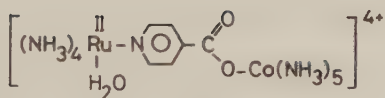
XIII



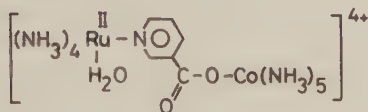
XIV



XV



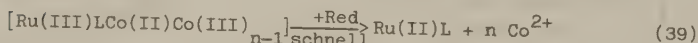
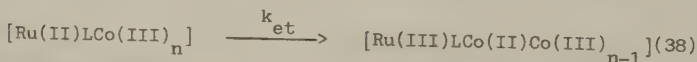
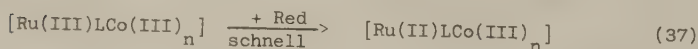
XVI



XVII

Durch eine schnelle , irreversible Reaktion wird der Precursorkomplex $[\text{Ru(II)LCo(III)}_n]$ aus dem entsprechenden redox-inaktiven $[\text{Ru(III)LCo(III)}_n]$, (Komplex VI - XV) durch Umsetzung mit einem " outer- sphere " Einelektronen-reduktionsmittel selektiv in situ erzeugt , der dann in einem langsameren Schritt intramolekular zu den Produkten abreagieren kann .

Die Reduktion des ersten Co(III)-Zentrums ist langsam und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ⁴⁸ . Die übrigen n-1 Co(III)-Zentren (n=2 oder 4) werden in weiteren schnelleren Schritten reduziert , weil das externe " outer-sphere " Reduktionsmittel in diesen Experimenten im Überschuß vorhanden ist .



Alle Reaktionen wurden beim Absorptionsmaximum des Ru(II)-LCo(III)_n - Komplexes ($\pi d \rightarrow \pi^*$ Übergang) spektralphotometrisch verfolgt .

Da der $[\text{Ru(II)LCo(III)}_n]$ -Komplex eine höhere Extinktion als der entsprechende Ru(II)L-Komplex (ein Reaktionsprodukt) zeigt , wurde eine Abnahme der Extinktion beobachtet .

Bei allen hier gemessenen Reaktionen konnte gezeigt werden , daß die Geschwindigkeitskonstante des intramolekularen Elektronentransfers von der Konzentration der $[\text{Ru(III)LCo(III)}_n]$ -Komplexe sowie von der Konzentration der verwendeten Reduktionsmittel unabhängig ist .

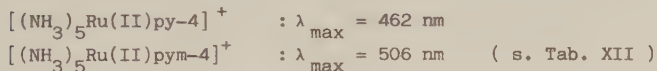
Eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Natur des Reduktionsmittels konnte durch Messung der Reaktionskinetik mit so verschiedenen Reduktionsmitteln wie Ascorbinsäure, $[V(OH_2)_6]^{2+}$, $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$, $[Eu(OH_2)_6]^{2+}$ und $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ mit dem gleichen Precursor ebenfalls ausgeschlossen werden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurden die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ nach Eyring bestimmt³⁰. In Tab. X sind die intramolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexe VI - XV in Abhängigkeit von der Temperatur und den jeweiligen Aktivierungsparametern zusammengestellt.

Die Kinetik der intramolekularen Reaktion der Komplexe VI - XV wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen gemessen (s. Tab. X). Bei allen untersuchten Reaktionen konnte das Produkt $[(NH_3)_5Ru(II)L]^+$ mit $L = Hpy-4$, $Hpy-3$, $H_2py-3,5$, $Hpym-4$ und $H_2pyz-2,6$ spektralphotometrisch nachgewiesen werden.

In Abb. 8 und 9 ist der zeitliche Verlauf der intramolekularen Reaktion innerhalb der Komplexe VIII bzw. XII in einem Acetatpuffer (pH=4) dargestellt. Zwei isobestische Punkte (Komplex VIII: 366, 468 nm und Komplex XII: 388, 510 nm) bleiben bis zur Beendigung der Reaktion erhalten.

Das Absorptionsmaximum 462 nm bzw. 506 nm nach Beendigung der Reaktion ist ein weiterer Hinweis auf die Endprodukte



Tab.X Intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstanten
von Komplexen des Typs : $[\text{Ru(II)LCo(III)}_n]$

A) Komplex VI , I = 0.1 M ($\text{LiClO}_4 / \text{HClO}_4$) , Ascorbinsäure
als Reduktionsmittel

λ (nm)	$10^3 [\text{Asc}] , \text{M}$	pH	T , °C	$10^2 k_{\text{et}} , \text{s}^{-1} \text{ a}$
524	6.0	3.1	8.6	1.35
524	6.0	3.1	8.6	1.30 ^b
524	6.0	3.1	11.5	1.81
520	3.0	5.5	11.5	1.65
524	3.0	5.5	15.6	2.67
524	6.0	3.1	15.6	2.61
524	6.0	3.1	20.6	4.35
500	3.0	5.5	25.2	6.90
560	6.0	3.1	25.2	6.44
524	6.0	3.1	25.2	6.67
500	6.0	3.1	25.2	6.40 ^b

a) $[\text{Ru(III)LCo(III)}_n] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

b) $[\text{Ru(III)LCo(III)}_n] = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$\Delta H^\ddagger = 15.5 \pm 0.06 \text{ kcal mol}^{-1}$

$\Delta S^\ddagger = -12.0 \pm 0.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

B) Komplex VII , I = 0.1 M HClO₄ , λ = 524 nm
 $[\text{Ru(III)LCr(III)}_n] = 2.5 \cdot 10^{-4}$
 Reduktionsmittel = $[\text{Cr(OH)}_2]^{2+}$, Ascorbinsäure

[Red], M	T , °C	$10^2 k_{\text{et}}$, s ⁻¹
$4.2 \cdot 10^{-3}$ a	9.0	0.62
$7.0 \cdot 10^{-3}$ a	9.0	0.63
$4.2 \cdot 10^{-3}$ a	15.4	1.10
$7.0 \cdot 10^{-3}$ a	15.4	1.12
$4.2 \cdot 10^{-3}$ a	25.0	2.88
$4.8 \cdot 10^{-3}$ b	25.0	3.00
$4.2 \cdot 10^{-3}$ a	32.4	5.57

a) $[\text{Cr(OH)}_2]^{2+}$ als Reduktionsmittel

b) Ascorbinsäure als Reduktionsmittel

$$\Delta H^\ddagger = 15.4 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -13.8 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

C) Komplex VIII , I = 0.15 M LiClO₄ , Ascorbinsäure ,
 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ und $[\text{Eu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ als Reduktionsmittel
 $[\text{Ru}(\text{III})\text{LCo}(\text{III})_n] = 2.4 * 10^{-5} - 3.3 * 10^{-5} \text{ M}$

λ (nm)	[Red] , M	pH	T , °C	$10^3 k_{\text{et}}$, s ⁻¹
524	$1.96 * 10^{-3}$ a	4.6	25	1.45
524	$7.7 * 10^{-3}$ a	4.2	25	1.70
524	$1.96 * 10^{-3}$ a	4.6	25	1.45
524	$2.3 * 10^{-3}$ a	4.4	25	1.55
524	$7.7 * 10^{-3}$ a	4.2	25	1.53
524	$3.1 * 10^{-3}$ b	4.4	25	1.45
524	$3.1 * 10^{-3}$ b	4.4	25	1.44
500	$2.5 * 10^{-3}$ c	1.0	25	1.90
504	$7.7 * 10^{-3}$ a	1.0	25	1.90
504	$7.7 * 10^{-3}$ a	4.4	34.4	3.37
504	$3.0 * 10^{-3}$ b	4.4	34.4	3.20
504	$7.7 * 10^{-3}$ a	4.4	40.2	6.10
504	$2.3 * 10^{-3}$ a	4.4	40.2	5.97
504	$7.7 * 10^{-3}$ a	4.2	48.2	12.30
504	$9 * 10^{-4}$ d	1.0	48.2	12.00

a) Ascorbinsäure als Reduktionsmittel

b) Ascorbinsäure als Reduktionsmittel im Acetatpuffer

c) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ in 0.1 M HClO₄ als Reduktionsmittel

d) $[\text{Eu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ in 0.1 M HClO₄ als Reduktionsmittel /

$$\Delta H^\ddagger = 16.3 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -16.5 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

D) Komplex IX , $\lambda = 532 \text{ nm}$

$[\text{Ru(III)LCo(III)}_n], \text{ M}$	$[\text{Red}], \text{ M}$	$T, ^\circ\text{C}$	$10^3 k_{\text{et}}, \text{ s}^{-1}$	pH
$1.4 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	25.0	1.23	4
$7.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	25.0	1.23	4
$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	25.0	1.30	4
$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	25.0	1.25	4.4
$9.0 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-4} \text{ b}$	25.0	1.31	4.4
$1.4 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3} \text{ c}$	25.0	1.13	4.4
$7.0 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-4} \text{ d}$	25.0	1.23	1.0
$7.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	31.0	2.30	3.8
$7.0 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4} \text{ a}$	41.4	5.74	4.2
$9.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	48.7	11.85	4.2
$9.0 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-3} \text{ b}$	48.7	12.20	4.2

- a) Ascorbinsäure , $I = 0.12 \text{ M LiClO}_4$, Acetatpuffer
 b) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $I = 0.12 \text{ M LiClO}_4$, Acetatpuffer
 c) Ascorbinsäure , $I = 0.55 \text{ M LiClO}_4$, Acetatpuffer
 d) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $I = 0.1 \text{ M}$, in 0.1 M HClO_4

$$\Delta H^\ddagger = 17.3 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -13.6 \pm 0.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

E) Komplex X , I = 0.1 M , $[H^+] = 0.1 \text{ M HClO}_4$, $\lambda = 514 \text{ nm}$
 Reduktionsmittel = Ascorbinsäure

[Red] , M	T , °C	$10^5 k_{et} , s^{-1}$
$3.0 \cdot 10^{-3}$	25.0	5.18 a
$6.0 \cdot 10^{-4}$	25.0	5.12 a
$6.0 \cdot 10^{-4}$	30.4	8.75 a
$6.0 \cdot 10^{-4}$	20.4	2.40 b
$3.0 \cdot 10^{-3}$	40.0	23.20 a
$3.0 \cdot 10^{-3}$	50.2	61.80 a

a) $[Ru(III)LCo(III)]_n = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

b) $[Ru(III)LCo(III)]_n = 7.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$$\Delta H^\ddagger = 18.2 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -16.9 \pm 0.5 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$$

F) Komplex XI , I = 0.1 M , $[H^+] = 0.1 \text{ M HClO}_4$, $\lambda = 514 \text{ nm}$
 Reduktionsmittel = Ascorbinsäure

$[Ru(III)LCo(III)]_n = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

[Red] , M	T , °C	$10^5 k_{et} , s^{-1}$
$3.0 \cdot 10^{-3}$	25.0	0.90
$3.0 \cdot 10^{-3}$	35.0	3.50
$1.5 \cdot 10^{-3}$	43.1	6.00
$3.0 \cdot 10^{-3}$	43.1	6.10
$3.0 \cdot 10^{-3}$	53.0	15.10

$$\Delta H^\ddagger = 18.8 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -18.2 \pm 0.7 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$$

G) Komplex XII , $\lambda = 540 \text{ nm}$

Reduktionsmittel = $[\text{V}(\text{OH})_2]^{2+}$ und Ascorbinsäure

$10^5 [\text{Ru(III)LCo(III)}_n], \text{ M}$	$[\text{Red}], \text{ M}$	$\text{T}, ^\circ\text{C}$	$10^2 k_{\text{et}}, \text{ s}^{-1}$
5.0	$3.0 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	12.6	0.36
5.0	$3.0 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	14.2	0.44
5.0	$1.6 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	25.0	1.40
5.0	$3.0 \cdot 10^{-3} \text{ a}$	25.0	1.53
5.0	$1.5 \cdot 10^{-2} \text{ a}$	25.0	1.42
5.0	$3.95 \cdot 10^{-4} \text{ b}$	25.0	0.22
5.0	$1.58 \cdot 10^{-3} \text{ b}$	25.0	1.10
5.0	$3.95 \cdot 10^{-3} \text{ b}$	25.0	1.70
4.5	$1.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}$	26.0	1.59
2.5	$1.5 \cdot 10^{-3} \text{ d}$	25.0	1.45
1.0	$1.5 \cdot 10^{-3} \text{ d}$	25.0	1.42

a) Ascorbinsäure , $\text{I} = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M HClO}_4$

b) $[\text{V}(\text{OH})_2]^{2+}$, $\text{I} = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M HClO}_4$

c) Ascorbinsäure , $\text{I} = 0.1 \text{ M LiClO}_4$, $\text{pH} = 5$ (Acetatpuffer)

d) Ascorbinsäure , $\text{I} = 0.05 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.05 \text{ M HClO}_4$

$$\Delta H^\ddagger = 19.0 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -2.9 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

H) Komplex XIII , I = 0.1 M HClO₄ , $\lambda = 524$ nm

Reduktionsmittel = $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{2+}$

$[\text{Ru}(\text{III})\text{LCo}(\text{III})_n] = 2 \cdot 10^{-4}$

[Red] , M	T , °C	$10^2 k_{\text{et}} , \text{s}^{-1}$
$7.0 \cdot 10^{-3}$	11.4	0.35
$7.0 \cdot 10^{-3}$	16.4	0.60
$7.0 \cdot 10^{-3}$	25.2	1.53
$4.2 \cdot 10^{-3}$	25.2	1.51
$7.0 \cdot 10^{-3}$	25.2	1.56
$7.0 \cdot 10^{-3}$	37.0	4.36

$$\Delta H^\ddagger = 16.7 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -10.7 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

I) Komplex XIV , I = 0.1 , $[\text{H}^+] = 0.1$ M HClO₄ , $\lambda = 546$ nm

Reduktionsmittel = Ascorbinsäure

$[\text{Ru}(\text{III})\text{LCo}(\text{III})_n] = 3.9 \cdot 10^{-5}$

[Red] , M	T , °C	$10^4 k_{\text{et}} , \text{s}^{-1}$
$8.2 \cdot 10^{-4}$	25.2	3.46
$1.65 \cdot 10^{-4}$	25.6	3.70
$8.2 \cdot 10^{-4}$	31.0	6.50
$1.5 \cdot 10^{-3}$	31.0	6.53
$1.5 \cdot 10^{-3}$	40.3	17.70
$1.6 \cdot 10^{-4}$	40.3	17.80
$1.6 \cdot 10^{-4}$	48.6	37.50
$3.0 \cdot 10^{-3}$	50.2	38.90

$$\Delta H^\ddagger = 18.9 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -10.9 \pm 0.9 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

J) Komplex XIV , I = 0.1 LiClO₄ , pH=4 (Acetatpuffer) , λ = 546 nm

Reduktionsmittel = Ascorbinsäure

[Ru(III)LCo(III)_n] = 4.5 * 10⁻⁵

[Red] , M	T , °C	10 ³ k _{et} , s ⁻¹
1.4 * 10 ⁻³	25.2	0.93
5.0 * 10 ⁻³	25.2	1.00
5.0 * 10 ⁻³	32.6	2.23
1.4 * 10 ⁻³	32.6	2.01
1.4 * 10 ⁻³	40.6	4.63
5.0 * 10 ⁻³	40.6	4.95
5.0 * 10 ⁻³	50.2	13.30
2.5 * 10 ⁻³	25.0	1.00 ^a

a) [Ru(III)LCo(III)_n] = 3.3 * 10⁻⁵, I= 0.1 M LiClO₄
pH= 4.4 (Acetatpuffer)

ΔH[‡] = 18.9 ± 0.2 kcal mol⁻¹ ΔS[‡] = - 8.5 ± 0.7 cal mol⁻¹K⁻¹

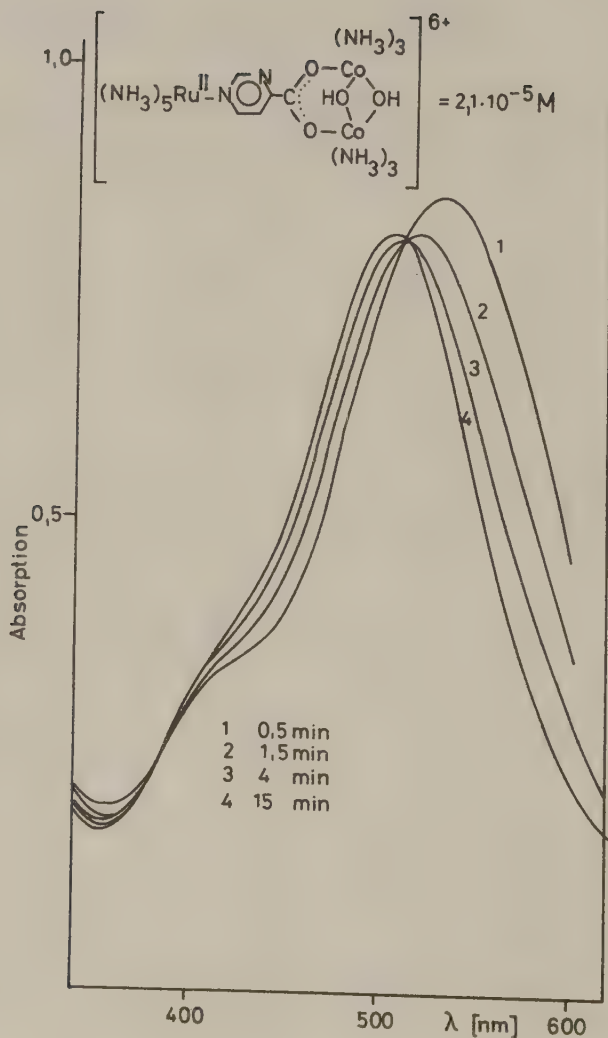


Abb.8 Scan-Spektrum der intramolekularen Reaktion innerhalb des Komplexes XII

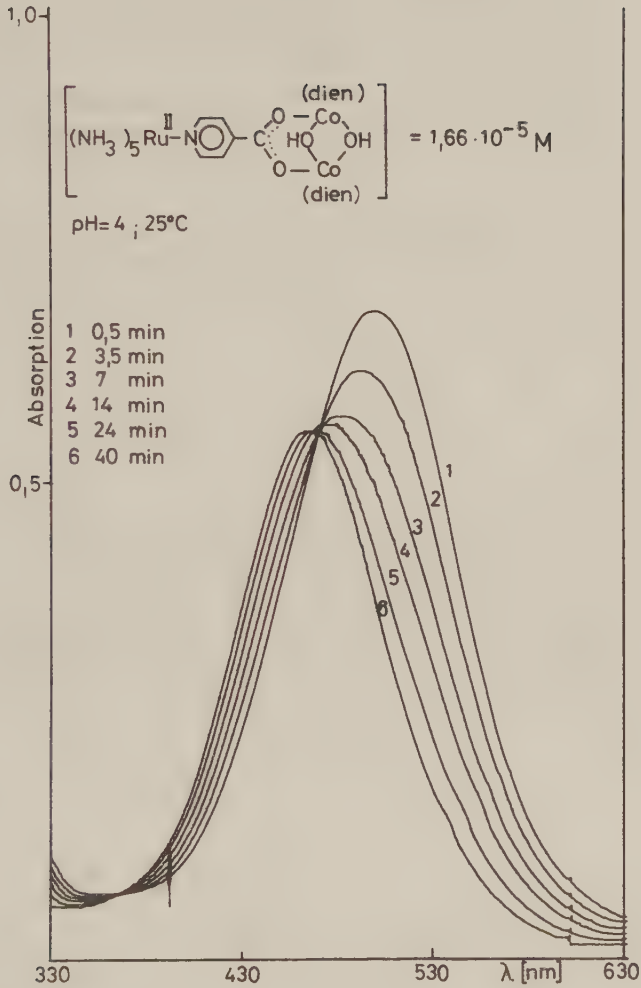
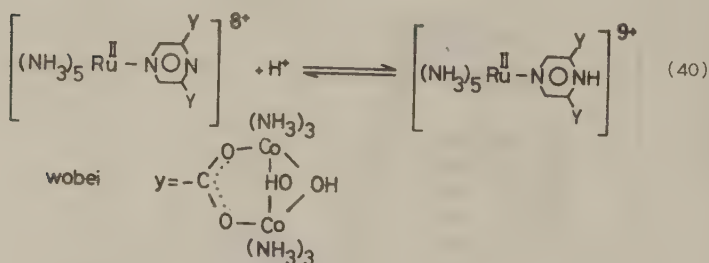


Abb.9 Scan-Spektrum der intramolekularen Reaktion innerhalb des Komplexes VIII

A) Die intramolekulare Zersetzung von XV als
Funktion des pH - Wertes

Da für den Komplex XV eine pH-Abhängigkeit der intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstante beobachtet wurde, konnte der pK_a - Wert in Gleichung (40) aus den kinetischen Messungen bei 25°C und $I = 0.1 \text{ M LiClO}_4$ bestimmt werden.



Die intramolekulare Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit vom pH sind in Tab. XI zusammengefaßt. Abb.10 zeigt die Auftragung der intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten gegen den pH - Wert. Aus dem Wendepunkt ergibt sich für die Dissoziationskonstante des Komplexes XV ein pK_a - Wert von 1.6 ± 0.2 .

Tab.XI Intramolekulare Elektronentransferreaktions-
geschwindigkeiten für den Komplex XV in Ab-
hängigkeit vom pH - Wert

I = 0.1 M LiClO₄

λ = 546 nm

Reduktionsmittel = Ascorbinsäure ($3 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-4}$)

Medium	pH	$10^4 k_{et}, s^{-1}$
Acetatpuffer	4.4	10
Acetatpuffer	3.9	10
Phthalatpuffer	2.45	9.9
KCl/HCl - Puffer	2.2	9.8
HClO ₄ / LiClO ₄	1.92	10
HClO ₄ / LiClO ₄	1.83	6.34
KCl/HCl - Puffer	1.6	7.2
HClO ₄ / LiClO ₄	1.2	4.3
HClO ₄ / LiClO ₄	1.1	3.86
HClO ₄ / LiClO ₄	1.0	3.13
HClO ₄ / LiClO ₄	0.7	2.9 (a)

(a) I = 0.2 M

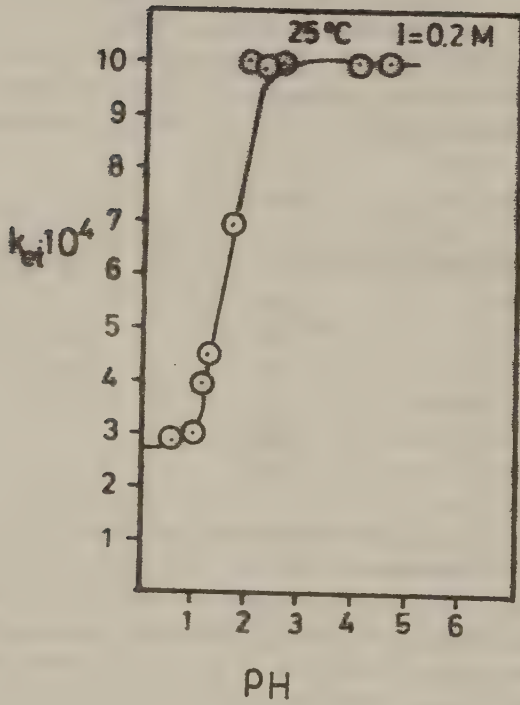


Abb.10 Abhängigkeit der intramolekularen Elektronen-
transferrgeschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert
für den Komplex XV

B) Redoxpotentiale der Ru(III)/Ru(II)- Paare in
den mehrkernigen Ru(II)LCo(III)_n Komplexen und
deren UV-Spektren

Die charakteristischen $\pi d \rightarrow \pi^*$ Absorptionsbanden der Komplexe Ru(II)LCo(III)_n (Komplexe VI - XV) und die der monomeren Komplexe Ru(II)L sind in Tab. XII zusammengefaßt .

Das Redoxpotential der Ru(III)/Ru(II)-Paare , die mittels der cyclischen Voltammetrie bestimmt worden sind , befinden sich ebenfalls in Tab. XII . Für die Komplexe , deren intramolekulare Reaktionen schnell erfolgten , wurden die cyclischen Voltammogramme mit Spannungsänderungen von 500 und 1000 mV/s aufgenommen . Die Voltammogramme zeigten bei allen untersuchten Verbindungen vollkommen reversibles Verhalten mit einem Peak-Peak Abstand von etwa 60 mV , der charakteristisch für Einelektronenübergänge ist .

Tab.XII Redoxpotentiale für Ru(III)/Ru(II) Paare und Absorptionsmaxima der Ru(II)LCo(III)_n (Komplexe VI - XV) und Ru(II)L

Komplex	Medium	$E_{1/2}^0$ (V) ^a	$\lambda_{\max}^b$ (nm), (log ϵ)
VI	A	0.35	498 (4.04)
VII	A	0.34	416 (3.73)
VIII	A	0.39	504 (4.02)
IX	A	-	420 (3.66)
X	A	0.40	502
XI	A	0.38	418
XII	A	0.48	536 (4.00)
XIII	A	0.39	450 (3.72)
XIV	A	0.60	546 (4.04)
XV	B	0.57	542 (4.04)
$[(NH_3)_5Ru(II)(Hpy-4)]^{3+/2+}$	A	0.39 ^c	497
$[(NH_3)_5Ru(II)(py-4)]^{2+/1+}$	B	0.34	462
$[(NH_3)_5Ru(II)(Hpy-3)]^{3+/2+}$	A	0.34	420
$[(NH_3)_5Ru(II)(Hpym-4)]^{3+/2+}$	A	0.46	536
$[(NH_3)_5Ru(II)(pym-4)]^{2+/1+}$	C	-	506
$[(NH_3)_5Ru(II)H_2pyz-2,6]^{3+/2+}$	A	0.58	538 (4.02)
$[(NH_3)_5Ru(II)(pyz-2,6)]^{1+/0}$	B	0.45	506 (4.00)

a) gegen NHE

b) Absorptionsmaximum $\pi d \rightarrow \pi^*$ der Ru(II)-Spezies

c) $E_{1/2}^0 = 0.382$ in 0.1 M p-Toluensulfonsäure⁴²

A) in 0.1 M HClO₄

B) in Pufferlösung pH = 3

C) in Pufferlösung pH = 5

Diskussion der Ergebnisse in 3.2.1

Die kinetischen Daten sind für die intramolekularen Redoxreaktionen der Komplexe (VI-XVII) in Tab. XIII zusammengefaßt .

Da die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Komplexe (VI - XV) streng erster Ordnung sind und sowohl von der Konzentration als auch von der Natur der eingesetzten Reduktionsmittel unabhängig sind , muß die Elektronenübertragung intramolekular über einen " inner-sphere " Mechanismus erfolgen .

Allerdings muß - worauf bereits Taube⁶⁻⁸ hingewiesen hat - die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes dieser intramolekularen Redoxreaktion näher diskutiert werden . Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten : Im folgenden Reaktionsschema kann sowohl k_1 , die eigentliche Elektronenübertragung , als auch k_2 , der Zerfall des nach beendeten Elektronentransfers entstandenen Folgekomplexes in die Endprodukte , der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein .



$$\text{mit } K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Ist k_2 geschwindigkeitsbestimmend , dann gilt für die gemessene intramolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}} = K * k_2$.

Unter diesen Umständen sollte die beobachtete Reaktivitätsdifferenz zwischen verschiedenen Ru(II)LCo(III)_n -Komplexen nahezu parallel den Unterschieden der jeweiligen Redoxpotentiale des Ru(II)/Ru(III) Paares sein ⁷ .

Tab. XIII Zusammenfassung der intramolekularen Geschwindigkeitskonstanten
und die dazugehörigen Aktivierungsparameter für die Komplexe VI-XVII

Komplex	$E_{1/2}, \text{Ru}^{3+/2+}, \text{V}$	$k_{\text{et}}, \text{s}^{-1} \text{ a}$	$\Delta H^\ddagger, \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta G_{12}^\ddagger, \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta \Delta G_{12}^\circ, \text{kcal mol}^{-1}$
VI	0.35	$6.5 \cdot 10^{-2}$	15.5 ± 0.1	-12.0 ± 0.2	19.1	8
VII	0.34	$2.9 \cdot 10^{-2}$	15.4 ± 0.3	-13.8 ± 1.0	19.5	7.84
VIII	0.39	$1.6 \cdot 10^{-3}$	16.3 ± 0.3	-16.5 ± 1.0	21.2	8.99
IX	-	$1.2 \cdot 10^{-3}$	17.3 ± 0.2	-13.6 ± 0.6	21.3	-
X	0.40	$5.2 \cdot 10^{-5}$	18.2 ± 0.2	-16.9 ± 0.5	23.2	9.22
XI	0.39	$9.0 \cdot 10^{-6}$	18.8 ± 0.2	-18.2 ± 0.7	24.2	8.99
XII	0.48	$1.3 \cdot 10^{-2}$	19.0 ± 0.5	-2.9 ± 1.0	19.9	11.07
XIII	0.39	$1.5 \cdot 10^{-2}$	16.7 ± 0.3	-10.7 ± 1.0	19.9	8.99
XIV	0.60	$3.4 \cdot 10^{-4}$	18.9 ± 0.3	-10.9 ± 0.9	22.1	13.83
XV	0.54	$1.0 \cdot 10^{-3}$	18.9 ± 0.2	-8.5 ± 0.7	21.4	12.45
XVI	0.39	$1.2 \cdot 10^{-2} \text{ b}$	19.7 ± 0.2	-1.0 ± 0.5	-	-
XVII	0.35	$1.8 \cdot 10^{-3} \text{ b}$	20.2 ± 0.2	-3.0 ± 0.6	-	-

a) bei 25°C , $I = 0.1 \text{ M}$

b) Lit. 8

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Dissoziation der entstandenen Co(II)Komplexe auf dem k_2 - Reaktionsweg für alle Komplexe etwa gleich schnell ist. Das Verhältnis zweier Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 für die Komplexe 1 und 2 bei 25°C ist unter diesen Umständen $\lg K_1 - \lg K_2 = \Delta E_{1/2}^0 / 0.059$, wobei $\Delta E_{1/2}^0$ die Differenz der Redoxpotentiale (Ru(III)/Ru(II)) der Komplexe 1 und 2 ist.

Vergleicht man nun die so berechneten mit den gemessenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten für die meta-substituierten (VII, XIII, XIV, XV) und für die para-substituierten Komplexe (VI, XII), so findet man keine Übereinstimmung (s. Tab. XIV). (Die berechneten Verhältnisse sind wesentlich größer als die experimentell beobachteten).

Das ist ein Beweis dafür, daß die Dissoziation der Co(II)-Folgekomplexe nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionen sein kann.

Ist andererseits die Hinreaktion in Gleichung (41), k_1 , der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so sollte auf Grund der Marcus Theorie - angewandt auf " inner- sphere " Reaktionen - folgende Beziehung gelten.

$$\frac{k_{et1}}{k_{et2}} = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} \quad (43)$$

(k_{et1} und k_{et2} sind die beobachteten intramolekularen ET- Geschwindigkeitskonstanten zweier verschiedener Reaktionen, deren Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten etwa gleich sind; K_1 und K_2 sind die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten (41) - berechnet aus den Redoxpotentialen Ru(III)/Ru(II)).

Tab.XIV Vergleich der berechneten und gemessenen Verhältnisse der Komplexe (para-substituierte VI,XII und meta-substituierte VII , XIII , XIV und XV)

k_{et1} / k_{et2}	berechnet ^a	berechnet ^b	gemessen
VI/XII	$1.6 \cdot 10^2$	12	5
VII/XIV	$2.5 \cdot 10^4$	158	85
VII/XV	$2.4 \cdot 10^3$	49	29
XIII/XIV	$3.6 \cdot 10^3$	60	44
XIII/XV	$3.5 \cdot 10^2$	18.6	15.3

a) berechnet mit $\lg k_1 - \lg k_2 = (E_{1/2(2)}^0 - E_{1/2(1)}^0) \cdot 16.9$

b) berechnet mittels $(K_1 / K_2)^{1/2}$

Die hieraus berechneten Verhältnisse befinden sich ebenfalls in Tab. XIV. Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten deutet darauf hin, daß $k_1 = k_{et}$ und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionen ist ⁷.

Es muß hier allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Gültigkeit der Marcus-Theorie für "outer-sphere" Reaktionen analogen Beziehungen für "inner-sphere" Reaktionen noch nicht experimentell bewiesen werden konnte - dies ist das eigentliche Thema dieser Arbeit. Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteter Reaktivitätsdifferenz und berechneter bei Verwendung eines Marcus analogen Ansatzes deutet hier bereits darauf hin, daß es sinnvoll ist und somit auch quantitativ überprüft werden muß an geeigneten Modellkomplexen.

Die beobachteten Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Verhältnissen ist auf Grund der unterschiedlichen Elektronenaustauschgeschwindigkeiten zu erwarten, denn die Komplexe (VII, XIII) und (XIV, XV) haben wahrscheinlich unterschiedliche Austauschgeschwindigkeitskonstanten (zum Vergleich: $[(NH_3)_5Ru(isn)]^{3+/2+}$ $k_{11} = 4 \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1}$ ²⁹ und $[(NH_3)_5RuH_2pyz-2,6]^{3+/2+}$ $k_{11} \approx 9 \cdot 10^6 M^{-1} s^{-1}$ diese Arbeit).

Die Auftragung von $\Delta G_{12}^\ddagger$, der freien Aktivierungsenthalpie, gegen $\Delta \Delta G_{12}^O$, die relative Änderung der freien Enthalpie, für die intramolekularen Reaktionen der Komplexe VII, XIII, XIV, XV - am Pyridinring meta-substituierter Komplexe ergibt eine Gerade mit der Steigung 0.46 (Abb. 11).

$\Delta \Delta G_{12}^O$ wurde berechnet unter Annahme, daß die oxidierende Wirkung der zweikernigen Einheit μ -Dihydroxo- μ -Carboxylato-bis triamminkobalt(III) in Komplexen VII, XIII, XIV, XV etwa gleich groß und unabhängig ist vom Rest, der das Ruthenium enthält.

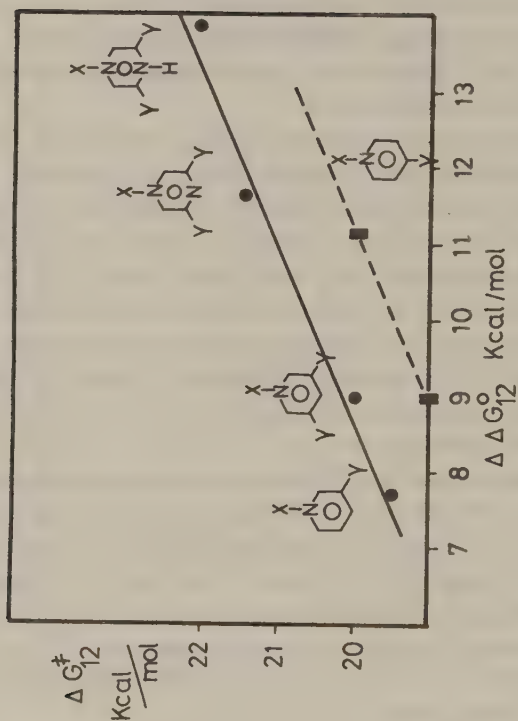
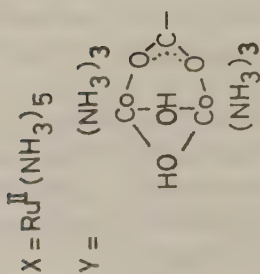


Abb. 11 Auftragung von $\Delta G^\ddagger$ gegen ΔG° für die intramolekulare Elektronentransferreaktion innerhalb der Komplexe des Typs $\text{Ru(II)(L)Co(III)}_n$



Mit anderen Worten , das Co(III)/Co(II) Redoxpotential ist zwar unbekannt für diese Komplexe aber innerhalb der Komplexreihe konstant . Die Unterschiede in den freien Reaktionsenthalpien kommen also ausschließlich durch unterschiedliche Ru(III)/Ru(II) Redoxpotentiale zustande , die gemessen wurden .

Dies ist nun der erste experimentelle Beweis , daß für gewisse intramolekulare " inner-sphere " ET-Reaktionen eine quantitative Beziehung zwischen der Aktivierungsenthalpie und der freien Enthalpie dieser Reaktionen besteht . Aus der experimentell bestimmten Steigung der Geraden in Abb. 11 von 0.46 geht zugleich hervor , daß eine der Marcus-Gleichung analoge Beziehung hier gültig ist , denn nach Marcus gilt $\Delta G_{12}^\ddagger \approx 0.5 \Delta G_{12}^0$ für outer-sphere Reaktionen . Bei den Komplexen VI und XII handelt es sich um para-substituierte Pyridinderivate , der Abstand der redoxaktiven Zentren Co(III) und Ru(II) ist mit $\approx 9.4 \text{ \AA}$ deutlich größer als in den analogen meta-substituierten Derivaten ($\approx 7 \text{ \AA}$) . Wie in Abb. 11 gezeigt , ist die Reaktivität dieser para-substituierten Verbindungen größer als die der meta-Komplexe - trotz des größeren Abstandes der Metallzentren , was eigentlich zu einer Verlangsamung der intramolekularen Elektronenübertragung führen sollte , wenn nur der Abstand eine Rolle spielt ⁴⁹ .

Legt man durch die beiden Meßpunkte für die para-substituierten Komplexe eine Gerade , so hat diese Gerade ebenfalls eine Steigung von ≈ 0.5 (Abb. 11) . Sie verläuft somit parallel zu der durch die meta-Komplexe definierten Geraden .

Die gefundenen Reaktivitätsverhältnisse zwischen para- und meta-Isomeren ($k_{\text{etVI}}/k_{\text{etVII}} \approx 2$, $k_{\text{etX}}/k_{\text{etXI}} \approx 6$) sind in Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Daten ($k_{\text{etXVI}}/k_{\text{etXVII}} = 7$) ⁸ .

Die erstaunlich kleine Abnahme in der Reaktivität der meta-substituierten gegenüber den para-substituierten Isomeren - trotz stärkerer reduzierender Wirkung des Ru(II) - Zentrums und kleineren Abstand in den meta-Verbindungen kann auf Grund der unterschiedlichen Ladungsverteilung der Moleküle 1,3 und 1,4 interpretiert werden⁵⁰. Vergleicht man nun die Reaktivitäten der Komplexe VI mit XVI und VII mit XVII, so unterscheiden sie sich um den Faktor 5 bzw. 16. Geht man davon aus, daß diese Verbindungen die gleiche Reaktionskoordinate haben, so kann diese Differenz nicht durch die unterschiedlichen Redoxpotentiale der Ru(III)/Ru(II) - Paare allein erklärt werden, denn aus den Differenzen der Redoxpotentiale würde man nur einen Faktor 2 bzw. 1.2 für die Reaktivitätsdifferenz der Komplexe erwarten.

Da die ersten Koordinationssphären der Ruthenium(II)-Zentren - im Gegensatz zu denen der Kobalt(III)-Zentren - in diesen Verbindungen im wesentlichen von den gleichen Liganden besetzt sind, ist eine stärkere oxidierende Wirkung der Co(III)-Zentren in den Verbindungen VI und VII gegenüber den Komplexen XVI und XVII anzunehmen. Im Folgenden wird der Einfluß von verschiedenen Liganden an den Kobalt(III)-Zentren auf die intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante untersucht, die den Abstand der redoxaktiven Metallzentren nicht verändern und ebenso wenig die Struktur des Brückenliganden. Die Komplexe VI, VIII und X haben jeweils drei NH_3 - Gruppen oder einen Diethylentriamin - oder einen 1,4,7-Triazacyclononanliganden am Co(III) koordiniert. Es zeigt sich, daß die Substitution dieser nicht verbrückenden Liganden einen außerordentlich großen Einfluß auf die intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante haben:

bei 25°C ist k_{et} für Komplex VI $6.5 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$; für Komplex VIII $1.56 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ und für Komplex X $5.15 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

Da die Ruthenium(II)-Zentren in diesen Verbindungen von den gleichen Liganden umgeben sind, unterscheiden sich die Redoxpotentiale der Ru(III)/Ru(II) - Paare nur sehr wenig: Komplex VI $E_{1/2}^{\circ} = 0.35 \text{ V}$; Komplex VIII und X $E_{1/2}^{\circ} = 0.39 \text{ V}$ gegen NHE. Höchstens um den Faktor 2 in der Geschwindigkeitskonstante sollte aus diesem Grund zwischen VI und VIII bzw. VI und X zu erwarten sein. Man beobachtet jedoch einen Faktor 40 bzw. 1300. Somit muß eine starke Änderung der oxidierende Wirkung des Kobalts durch die Substitution der Ammin-Liganden gegen Amine erfolgt sein.

Die Bestimmung der Co(III)/Co(II) - Redoxpotentiale ist wegen der Irreversibilität des Elektronenaustausches dieser Verbindungen leider nicht möglich. Die Redoxpotentiale der einkernigen Verbindungen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+/2+}$ sind dagegen bekannt (0.1, -0.21, -0.41 V).

Aus diesem Gang der Potentiale sieht man, daß durch die Substitution der NH_3 - Liganden gegen Diethylentriamin und 1,4,7-Triazacyclononan die oxidierende Kraft der Co(III)-Zentren stark herabgesetzt wird. Der gleiche Trend findet sich also in den intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten: VI reagiert am schnellsten (NH_3 - Liganden am Co(III), während VIII und X jeweils deutlich langsamer reagieren).

Die Differenz in der Reaktivität der Verbindungen VII, IX und XI kann also auch durch unterschiedliche Triebkraft der Co(III)-Zentren gedeutet werden.

Merkwürdigerweise zeigen die Komplexe VIII (para-substituiert) und IX (meta-substituiert) keinen Unterschied in der Reaktivität.

Alle bisher diskutierten Systeme hatten meta- bzw. para-substituierte Pyridinderivate als Brückenliganden zwischen den Ru(II)Co(III) Metallzentren.

Im Folgenden soll ein System mit einem Pyrazinring als Brückenliganden näher diskutiert werden. Komplex XV enthält ein nicht koordiniertes Stickstoffatom im heterocyclischen Ring.

Dessen Anwesenheit sollte zu einer pH-Abhängigkeit des intramolekularen Elektronentransfers führen - wie es auch beobachtet wird.

Die beobachtete Reaktivitätsdifferenz zwischen der protonierten und deprotonierten Form von Komplex XV läßt sich quantitativ denken als Differenz der chemischen Triebkräfte: aus pH-abhängigen, cyclisch voltammetrischen Messungen am Komplex XV kann gezeigt werden, daß die protonierte Form ein um 0.06 V positiveres Redoxpotential besitzt als die deprotonierte Form. Abb. 11 zeigt, daß sich die Komplexe XIV und XV zwanglos der Marcus analogen Beziehung für meta-substituierte Pyridinderivate einfügen. Taube et. al.⁴⁰ fanden, daß der Pentaamminpyrazinruthenium(II)-Komplex um zwei pK_a - Einheiten basischer ($pK_a = 2.5$) als der freie Ligand Pyrazin ($pK_a = 0.6$) ist, und daß der dreiwertige Pentaamminpyrazinruthenium - Komplex um 1.5 pK_a - Einheiten saurer ist als der freie Ligand. Der hieraus aus kinetischen Daten ermittelte pK_a - Wert von 1.6 ± 0.2 für den Komplex XV bestätigt, daß auf Grund der stärkeren Rückbindung $Ru(II) \rightarrow L$ der zweiwertige Komplex im Gegensatz zu dem dreiwertigen viel basischer ist. Der elektrostatische Effekt muß im Komplex XV auf Grund der zusätzlichen Kobalt(III)-Zentren und damit verbundener höherer positiverer Ladung des Komplexes größer als in dem Pentaamminpyrazinruthenium(II) - Komplex sein und somit ist eine kleine Verminderung des pK_a - Wertes gegenüber Taubes Komplex zu erwarten.

Interessanter Weise sind die numerischen Werte der Aktivierungsenthalpien des intramolekularen Elektronentransfers in XIV und XV nahezu gleich groß. Die Reaktivitätsdifferenz $k_{et}(XV) / k_{et}(XIV)$ von 3.3 bei 25°C ist also ein Entropieeffekt ($\Delta S^\ddagger$ für XV : - 8.9 cal mol⁻¹K⁻¹ und $\Delta S^\ddagger$ für XIV : -10.9 cal mol⁻¹K⁻¹).

Ganz allgemein kann festgestellt werden, daß die Aktivierungsenthalpie der Komplexe VI, VII, XIII bzw. X und XI nahezu konstant sind. Dies ist durch die Annahme einer für alle diese Komplexe gleichen Franck-Condon-Barriere zu denken, denn die ersten Koordinationssphären der redoxaktiven Metallzentren Ru(II) und Co(III) sind in allen Verbindungen gleich. Die Verbindungen haben aber unterschiedliche Ionenladungen d.h. die Wassermoleküle der zweiten Koordinationssphären sind unterschiedlich für die hier betrachteten Komplexe mit unterschiedlichem Ordnungsgrad. Die Reorganisation der Hydrathülle der Komplexe vor dem Elektronentransfer (Solvationsbarriere) mag für die unterschiedliche Aktivierungsentropien und damit der unterschiedlichen Reaktivitäten verantwortlich sein.

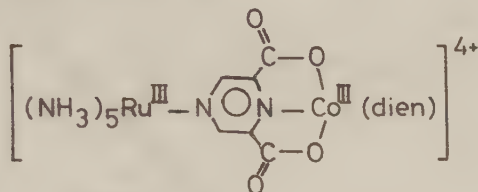
Erstaunlich sind allerdings die stark negativen Werte für $\Delta S^\ddagger$ verglichen mit den von Taube et. al.^{6,8} in der Literatur angegebenen Daten für Pentaamminkobalt(III)-Derivaten mit $\Delta S^\ddagger=0$. Sie sprechen für den nichtadiabatischen Charakter der intramolekularen ET-Reaktion d.h. die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen des Oxidations- und Reduktionsmittels ist wahrscheinlich relativ klein, so daß die "Solvationsbarriere" für den Elektronentransfer im wesentlichen eine Rolle spielen sollte.

Nicht erklärbar sind jedoch die $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte für Reaktionen der Verbindung XII, in der die Pyrimidin-4-carbonsäure als Brückenliganden beteiligt ist ($\Delta H^\ddagger = 19 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -2.9 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Die beobachtete Zunahme der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ - hervorgerufen durch den Austausch von 3 NH_3 -Liganden gegen dien oder nane (Komplexe VI, VIII, X und VII, IX, XI) - kann durch eine Erhöhung der Franck-Condon-Barriere gedeutet werden .

3.2.2 Intramolekularer Elektronentransfer in $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$

Die Reaktion von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(III)}\text{H}_2\text{pyz-2,6}]^{3+}$ mit einem Überschuß des Komplexes $[\text{Cl}_3\text{Co(III)}(\text{dien})]$ in 1 M HClO_4 bei 50–60°C führt nach 20 min zu einer roten Lösung, aus der durch Zugabe von NaClO_4 die Verbindung XVIII als Perchloratsalz isoliert werden konnte.



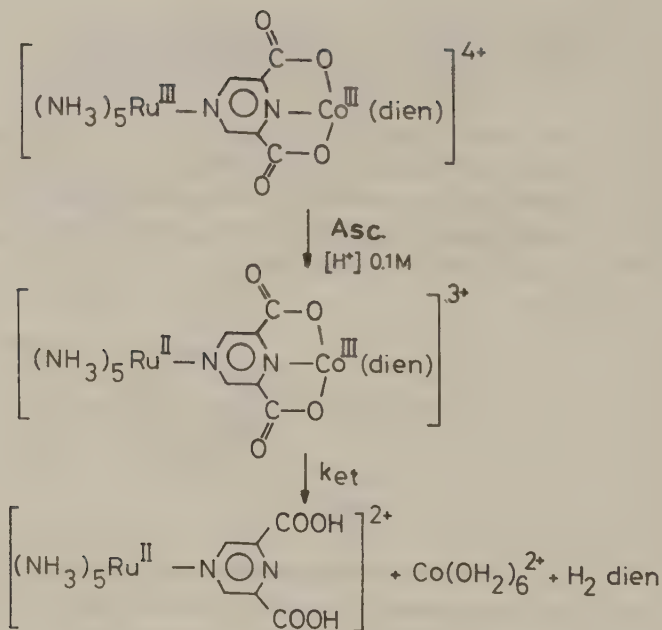
XVIII

Das UV-Spektrum dieser Verbindung zeigt in 0.1 M HClO_4 bei 524 nm ein Absorptionsmaximum ($\epsilon = 250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), das charakteristisch ist für den ersten d-d Übergang des Kobalt(III)-Zentrums.

Dieser Komplex kann durch eine sehr schnelle, irreversible Reaktion mit Ascorbinsäure in 0.1 M HClO_4 zu dem entsprechenden $\text{Ru(II)}\text{LCo(III)}$ -Komplex reduziert werden (Bildung des "Precursor-Komplexes" $\lambda_{\text{max}} = 576 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.11$), der dann in einem langsameren Schritt intramolekular zu den Produkten abreagiert.

Das Hauptprodukt unter diesen Bedingungen ist der $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}\text{H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ -Komplex, der bei 538 nm ein Maximum hat ($\log \epsilon = 4.04$) und dadurch am Ende der Reaktion spektralphotometrisch identifiziert werden kann.

Das folgende Schema zeigt den beschriebenen Reaktionsverlauf.



k_{et} , die intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante wurde bei 600 nm in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Abb. 12 zeigt eine Auftragung von $\ln (A_t - A_\infty)$ gegen t (s), die linear für mindestens 97 % der Reaktion ist und aus der Steigung der Geraden wurde die Geschwindigkeitskonstante nach erster Ordnung k_{et} bestimmt. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante zeigte sich weder von der Konzentration des $\text{Ru}(\text{III})\text{LCo}(\text{III})$ - Komplexes ($1.85 \cdot 10^{-5} - 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) noch von der Konzentration des angewandten Reduktionsmittels (Ascorbinsäure) abhängig.

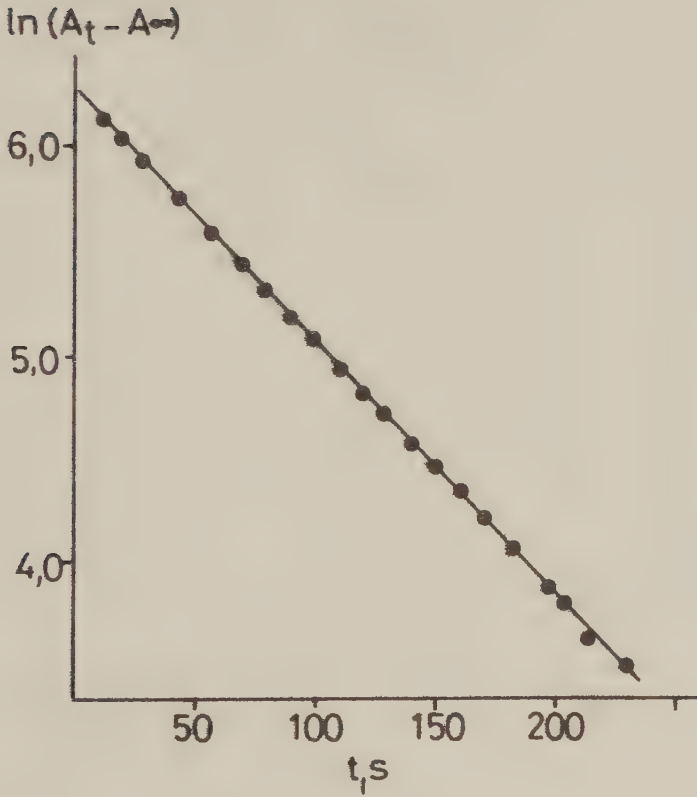


Abb.12 Auftragung von $\ln(A_t - A_\infty)$ gegen t für die intramolekulare Elektronentransferreaktion in $[(NH_3)_5Ru(pyz-2,6)Co(III)(dien)]^{3+}$

In Tab. XV sind die intramolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur und die jeweiligen Aktivierungsparameter zusammengefaßt .

Das Redoxpotential des Ru(III)/Ru(II)-Paares in dem zweikernigen Ru(III)LCo(III)-Komplex konnte mittels der cyclischen Voltammetrie bestimmt werden . Das $E_{1/2}^0$ beträgt in 0.1 M HClO₄ 0.71 V gegen NHE .

Tab.XV Intramolekulare Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten für $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

$I = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M HClO}_4$, $\lambda = 600 \text{ nm}$

Reduktionsmittel : Ascorbinsäure

$10^5 [\text{Ru(III)LCO(III)}] , \text{ M}$	$[\text{Red}] , \text{ M}$	$T , ^\circ\text{C}$	$10^2 k_{\text{et}} , \text{ s}^{-1}$
1.85	$5 * 10^{-3}$	24.8	5.70
1.85	$5 * 10^{-4}$	24.8	5.80
1.85	$5 * 10^{-3}$	24.8	6.10
1.85	$5 * 10^{-4}$	24.8	6.10
3.00	$5 * 10^{-4}$	24.8	5.93
3.00	$5 * 10^{-4}$	31.2	13.00
3.00	$5 * 10^{-3}$	31.2	12.30
3.64	$5 * 10^{-4}$	10.6	1.18
2.91	$5 * 10^{-4}$	10.6	1.29
2.91	$5 * 10^{-3}$	10.6	1.26
2.90	$5 * 10^{-3}$	18.4	3.00
2.90	$5 * 10^{-4}$	18.4	3.15
2.90	$5 * 10^{-4}$	24.8	5.10 ^a

$$\Delta H^\ddagger = 18.4 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -2.3 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

a) $I = 0.7$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$

3.2.3 Intramolekularer Elektronentransfer in Komplexen
des Typs $[(NC)_5Fe(II)pyz-2,6-Co(III)(L)]^{2-}$
(L = 3 NH₃ , dien , dpt)

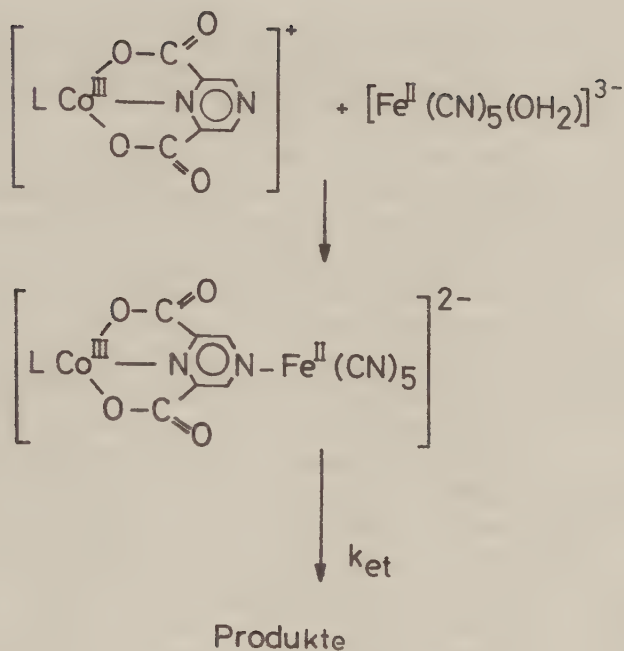
Die Reaktion zwischen Aquopentacyanoferrat(II) und $[(L)Co(III)pyz-2,6]^+$ (L = 3 NH₃ , dien , dpt) bei pH 4.5-6 ergibt tiefblaue Lösungen , die dann innerhalb von wenigen Minuten wieder nahezu farblos werden. Diese starken Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums sind charakteristisch für die Fe(II)+L Charge-Transfer Banden für Komplexe des Eisenpentacyanoferrat(II) mit N-heterocyclischen Liganden ^{22,49,51,52}.

Da es sich hierbei um Reaktanten handelt , die entgegengesetzt geladen sind , erfolgt die Substitution eines H₂O - Moleküls am Fe(II)-Zentrum sehr schnell ⁵¹ . Die Folge-reaktion innerhalb des gebildeten " Precursor-Komplexes " d.h. die ET-Geschwindigkeit ist gegenüber der ersten Reaktion wesentlich langsamer und konnte direkt gemessen werden .

Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransferprozeß kann durch Gleichung (44) beschrieben werden :

$$k_{obs} = k_{et} \quad (44)$$

Das folgende Schema zeigt den beschriebenen Reaktionsverlauf .



Die kinetischen Messungen zur Bestimmung von k_{et} wurden in einem pH-Bereich von 4.5 bis 6.3 unter Anwendung eines großen Überschusses der Kobalt(III)-Komplexe gegenüber dem $[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{II})\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ - Komplex, in Gegenwart von Ethylendiamintetraessigsäure und Ascorbinsäure durchgeführt.

k_{et} ist sowohl von der Konzentration des Eisenpentacyanoferrats(II) als auch von der Konzentration der Kobalt(III)-Komplexe unabhängig. k_{et} ist ebenfalls unabhängig von den bei der Messung gewählten Wellenlängen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurden die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ bestimmt.

In Tab. XVI sind die intramolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der verschiedenen Kobalt(III)-Komplexe mit Aquopentacyanoferrat(II) in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt .

Das Hauptprodukt dieser Reaktionen , der $[(NC)_5Fe(II)(pyz-2,6)]^{5-}$ - Komplex , konnte aus dem Reaktionsgemisch mittels chromatografischer Verfahren getrennt werden (Absorptionsmaximum : 478 nm) .

Das Redoxpotential des $Fe(III)/Fe(II)$ Paares wurde in dem zweikernigen $[(NC)_5Fe(II)(pyz-2,6)Co(III)(dien)]^{2-}$ - Komplex mittels der CV unter Benutzung einer Platin-Elektrode als Arbeitselektrode bestimmt ; der $E_{1/2}^0$ Wert beträgt 0.84 V gegen NHE mit einem Peak-Peak-Abstand von 70 mV . Auf Grund der relativ langsamen intramolekularen Reaktion in dem $[(NC)_5Fe(II)(pyz-2,6)Co(III)(dien)]^{2-}$ - Komplex konnten die UV-Eigenschaften dieser Spezies genauer untersucht werden . Das Absorptionsmaximum liegt bei 648 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $7.3 \cdot 10^3 M^{-1}cm^{-1}$ bei $15^\circ C$ und $pH = 4.83$.

Die Aufnahme der Scan-Spektren in Abb. 13 zeigt die Bildung dieser Spezies (Spektrum 1) , die dann langsam intramolekular abreagiert und in $[(NC)_5Fe(II)(pyz-2,6)]^{5-}$ ($\lambda_{max} = 478$, $\epsilon = 4800 cm^{-1}M^{-1}$) und $[Co(II)(dien)(OH_2)_3]^{2+}$ zerfällt .

Tab.XVI Geschwindigkeitskonstanten für die intramolekularen Elektronentransferreaktionen in $[(\text{NC})_5\text{Fe(II)}(\text{pyz} - 2,6)\text{Co(III)}(\text{L})]^{2-}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

$\text{L} = 3 \text{ NH}_3$

$\text{I} = 0.12 \text{ M LiClO}_4$, $\text{pH} = 5.5$ (Acetatpuffer)

$[\text{EDTA}] = 5 * 10^{-4} \text{ M}$

Reduktionsmittel : Ascorbinsäure ($1 * 10^{-3}$)

$10^5 [(\text{NC})_5\text{Fe(II)}(\text{H}_2\text{O})]^{3-}, \text{ M}$	$10^3 [\text{Co(III)}], \text{ M}$	$\text{T}, ^\circ\text{C}$	$10^2 k_{\text{et}}, \text{s}^{-1}$
2.8	1.12	33.0	8.9
5.0	1.12	33.0	9.0
2.8	1.12	18.0	1.93
5.0	1.12	18.0	1.96
2.8	0.60	18.0	2.0
2.0	2.00	18.0	1.8
2.0	2.00	25.0	4.1
2.0	0.60	25.0	4.1
2.0	2.00	23.5	3.4

$$\Delta H^\ddagger = 17.3 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -6.0 \pm 0.9 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

L = dien

I = 0.12 M LiClO₄ , [EDTA] = 6 * 10⁻⁴

$10^5[(\text{NC})_5\text{Fe(II)}(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, M	$10^4[\text{Co(III)}]$, M	t , °C	$10^3 k_{\text{et}, \text{s}^{-1}}$
5.0	12.2	25.0	6.83 ^a
5.0	12.2	25.0	6.92 ^a
2.46	12.2	25.0	6.82 ^a
4.37	6.7	25.0	6.90 ^a
3.64	6.0	25.0	6.80 ^b
3.64	6.0	15.2	0.91 ^a
3.64	2.5	15.2	1.10 ^a
2.4	2.5	20.6	3.15 ^c
2.4	6.0	20.6	3.24 ^c
3.64	6.0	30.8	14.80 ^d
4.9	2.5	30.8	14.80 ^d
2.4	2.5	37.8	54.80 ^d
3.67	6.0	37.8	51.00 ^d

$$\Delta H^\ddagger = 30.0 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 32.3 \pm 1.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- a) [Asc] = 2.3 * 10⁻³ , λ = 620 nm , pH = 4.8 (Acetatpuffer)
 b) [Asc] = 2.3 * 10⁻³ , λ = 470 nm , pH = 4.8 (Acetatpuffer)
 c) [Asc] = 9.0 * 10⁻⁴ , λ = 648 nm , pH = 4.8 (Acetatpuffer)
 d) [Asc] = 9.0 * 10⁻⁴ , λ = 648 nm , pH = 5.5 (Acetatpuffer)

L = dpt

I = 0.12 M LiClO₄ , [EDTA] = 1 * 10⁻³

$10^5[(NC)_5Fe(II)(H_2O)]^{3-}$, M	$10^3[Co(III)]$, M	T, °C	$10^3 k_{et}, s^{-1}$
5.0	0.8	8.4	1.82 ^a
1.0	1.0	8.4	1.83 ^a
6.0	1.0	9.0	2.44 ^a
5.8	1.0	9.5	2.80 ^a
5.0	2.0	12.0	4.10 ^b
5.0	0.6	12.2	4.00 ^b
3.87	1.0	15.0	5.49 ^a
3.87	2.0	15.0	5.15 ^c
5.0	0.6	16.8	8.20 ^c
5.0	0.6	16.8	8.40 ^c
5.0	1.0	17.2	8.70 ^c
5.0	0.6	17.2	8.70 ^a
4.6	1.0	20.9	12.80 ^a
4.6	0.6	20.9	13.30 ^a
5.9	1.22	35.0	100.00 ^a
2.5	1.22	35.0	90.00 ^a
8.0	2.0	35.0	93.00 ^a

$$\Delta H = 23.5 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 17.0 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$$

a) [Asc] = 8.0 * 10⁻⁵, λ = 640 nm, pH = 6.0 (Acetatpuffer)

b) [Asc] = 2.0 * 10⁻⁴, λ = 600 nm, pH = 6.0 (Acetatpuffer)

c) [Asc] = 1.6 * 10⁻⁴, λ = 640 nm, pH = 5.2 (Acetatpuffer)

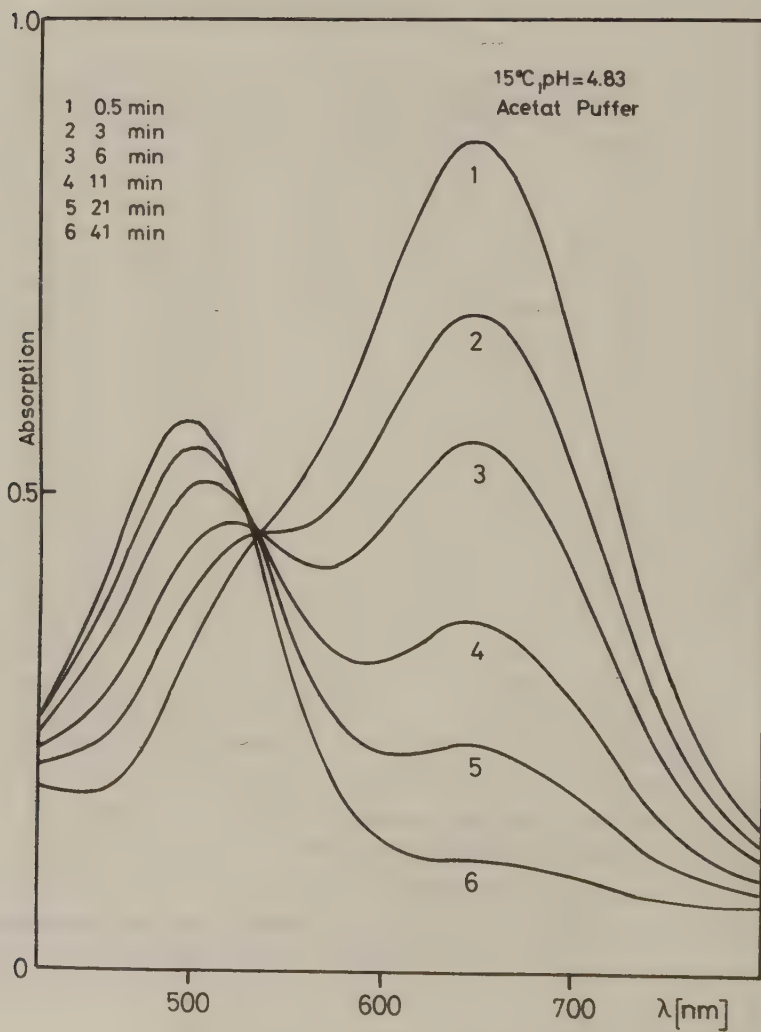


Abb.13 Scan-Spektrum der intramolekularen Reaktion
in $[(NC)_5Fe(II)(pyz-2,6)Co(dien)]^{2-}$

Diskussion der Ergebnisse in 3.2.2 und 3.2.3

Das Auftreten der bathochromen Verschiebung und die Verminderung der reduzierenden Wirkung in dem zweikernigen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$ - Komplex ($\lambda_{\text{max}} = 576 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $E_{1/2}^{\text{O}} \text{ Ru(III)/Ru(II)} = 0.71 \text{ V}$) gegenüber dem einkernigen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}\text{H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ - Komplex ($\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$, $\epsilon = 1 \cdot 10^4 \text{ M cm}^{-1}$, $E_{1/2}^{\text{O}} = 0.58 \text{ V}$) und dem fünfkernigen Komplex (Verbindung XIV, $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $E_{1/2}^{\text{O}} = 0.6 \text{ V}$) kann auf Grund der Zunahme der elektronenziehenden Kraft des heterocyclischen Brückenliganden (stärkere Elektronendelokalisation in dem zweikernigen Komplex), induziert durch den Substituenten Kobalt(III)-diethylentriamin-Komplex, interpretiert werden ⁵¹.

Die starke bathochrome Verschiebung des zweikernigen $[(\text{NC})_5\text{Fe(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(dien)}]^{2-}$ - Komplexes ($\lambda_{\text{max}} = 648 \text{ nm}$, $\epsilon = 7260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gegenüber dem einkernigen $[(\text{NC})_5\text{Fe(II)}(\text{pyz-2,6})]^{5-}$ - Komplex ($\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$, $\epsilon = 4800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) kann ebenfalls so erklärt werden.

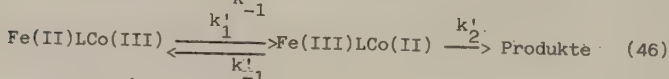
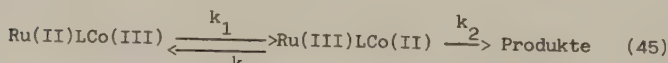
Da die beobachtete Geschwindigkeitskonstante (k_{et}) für die Reaktion des $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$ - Komplexes sowohl von der Konzentration der Ru(III)LCo(III) -Spezies als auch von der Konzentration des angewandten Reduktionsmittels Ascorbinsäure ($5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$) unabhängig ist, muß der Mechanismus dieser Reaktion intramolekular - mit der Elektronenübertragung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt - erfolgen.

Die bathochrome Verschiebung, hervorgerufen durch die Reaktion von Eisenpentacyanoferrat(II) mit den verschie-

denen Kobalt-Pyrazin Komplexen ($[(L)Co(III)(pyz-2,6)]^+$ mit $L = 3 NH_3$, dien, dpt), wurde mehrmals als Hinweis für die Existenz eines verbrückten "Precursor-Komplexes" des Typs $Fe(II)LCo(III)$ angenommen 11,22,49,51,52.

Auch hier ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante beim Zerfall dieser Spezies sowohl von der Konzentration des Eisenpentacyanoferrats(II) als auch von der Konzentration des Kobalt(III)-Komplexes unabhängig.

Die Differenz in der Reaktivität zwischen dem $[(NH_3)_5Ru(II)(pyz-2,6)Co(III)(dien)]^{3+}$ Komplex und dem entsprechenden $Fe(II)LCo(III)$ -Komplex kann als weiterer Beweis für den intramolekularen Mechanismus der Elektronenübertragung gelten:



$$\text{wobei } K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{und} \quad K' = \frac{k'_1}{k'_{-1}}$$

Wenn der Zerfall der $Ru(III)LCo(II)$ und $Fe(III)LCo(II)$ Spezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, so müssen die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}} = K_1 \cdot k_2$ bzw. $k'_{\text{obs}} = K'_1 \cdot k'_2$ sein. Unter diesen Umständen sollte die Reaktivitätsdifferenz zwischen dem Ruthenium- und dem Eisen-Komplex nahezu parallel den Unterschieden ihrer Redoxpotentiale sein, denn $\lg K = \lg K_1 / K'_1 = \Delta E_{1/2}^o / 0.059$. Die Differenz der Redoxpotentiale $\Delta E_{1/2}^o$ zwischen dem Ruthenium- und dem Eisen-Komplex beträgt 0.13 V und somit sollte das Verhältnis $k_{\text{etRu}} / k_{\text{etFe}} = 160$ sein.

Experimentell findet man jedoch nur einen Faktor 9 , so daß der Zerfall des Folgekomplexes nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion sein kann .

Da die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten der $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{py})]^{3+/2+}$ und $[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{py})]^{2-/3-}$ Paare etwa gleich groß sind ⁷ , ist es naheliegend anzunehmen , daß das auch auf die Paare $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{3+/2+}$ und $[(\text{NC})_5\text{FeH}_2\text{pyz-2,6}]^{2-/3-}$ zutrifft . Somit vereinfacht sich das Verhältnis zwischen $k_{\text{etRu}} / k_{\text{etFe}}$ an Hand der Marcus-Theorie angewandt auf " inner-sphere " Reaktionen zu :

$$\frac{k_{\text{et Ru}}}{k_{\text{et Fe}}} = (K)^{1/2} \quad (47)$$

wobei $K = \frac{K_1}{K'_1}$ und $\lg K = 16.95 (E_{1/2\text{Fe}}^{\text{O}} - E_{1/2\text{Ru}}^{\text{O}})$

Das hiermit berechnete Verhältnis ergibt einen Wert von 12.5 in recht guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert von 9 .

Einen interessanten Aspekt stellten die Reaktivitätsunterschiede des $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)(pyz-2,6)Co(III)(dien)}]^{3+}$ - Komplexes ($k_{\text{et}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) gegenüber den Verbindungen XIV und XV ($k_{\text{et}} = 3.45 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) dar ; die Werte der Redoxpotentiale der Verbindungen XIV und XV zeigen eine stärker reduzierende Wirkung an (0.11 bzw. 0.17 V) . Hieraus folgt , daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der Komplexe XIV und XV mindestens 8 bzw. 28 mal schneller sein sollten . Eine höhere oxidierende Wirkung des Kobalt (III) im Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)(pyz-2,6)Co(III)(dien)}]^{3+}$ ist nicht zu erwarten , denn normalerweise sind die intramolekularen ET-Reaktionen innerhalb der Komplexe , deren

Oxidationsmittel das Strukturelement $(\text{NH}_3)_5\text{Co} \mu\text{R-CO}_2\mu(\text{OH})_2$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_3$ ist, schneller als die der entsprechenden Komplexe mit $(\text{dien})\text{Co} \mu\text{R-CO}_2\mu(\text{OH})_2\text{Co}(\text{dien})$ und $\text{R-CO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3$ als Oxidationsmittel.

Da die Komplexe XIV und XV wesentlich höher geladen sind (9^+ und 8^+) kann die Reaktivitätsdifferenz sicherlich teilweise auf eine größere Reorganisationsbarriere der Lösungsmittelmoleküle zurückgeführt werden. Eine Berechnung der Reorganisationsbarriere der Lösungsmittelmoleküle ist aber z.Z. nicht möglich. Die ermittelten Aktivierungsparameter für die Reaktion des $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$ - Komplexes ($\Delta H^\ddagger = 18.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -2.3 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) sprechen jedoch für einen adiabatischen Prozeß, während die Aktivierungsparameter für die Reaktionen der Komplexe XIV und XV ($\Delta H^\ddagger = 18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -10.9 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ bzw. $\Delta H^\ddagger = 18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -8.5 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) auf nichtadiabatische Prozesse hinweisen. Die $\Delta H^\ddagger$ - Werte zeigen deutlich, daß die Franck-Condon-Barriere innerhalb dieser Reaktionen gleich groß ist. Die $\Delta S^\ddagger$ - Werte werden mit zunehmender Ladung der Ausgangskomplexe negativer.

Hierdurch ist eine Berechnung für den Beitrag aus den Aktivierungsentropien für k_{et} durchführbar. Für die Verbindungen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$ und XIV findet man einen Faktor 23 (gemessen 60), während für die Verbindungen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$ und XV ein Faktor 60 (gemessen 170) gefunden wurde. Die Entropieänderung kann also nicht der einzige Beitrag für die unterschiedlichen Reaktivitäten sein. Da aber der Brückenligand Pyrazin-2,6-dicarbonsäure im dem $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$ - Komplex an dem Kobalt(III)-Zentrum als Chelatliganden gebunden ist,

muß hierbei eine größere Elektronendelokalisation in diesem System vorhanden sein (die bathochrome Verschiebung von etwa 40 nm bestätigt dies), so daß wesentlich stärkere Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen der Metallzentren und denen des Brückenliganden auftreten können, und somit das Molekül im aktivierten Zustand gekrümmt ist und die Metallionen einander näher sind⁵⁰. Das deutet daraufhin, daß die Reaktionskoordinate für den $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$ - Komplex gegenüber den Komplexen XIV und XV unterschiedlich sein kann⁵⁰.

Die ermittelten Aktivierungsenthalpien bzw. Aktivierungsentropien für die intramolekularen ET-Reaktionen innerhalb der $[(\text{L})\text{Co}(\text{pyz-2,6})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ ($\text{L} = 3 \text{ NH}_3, \text{dien}, \text{dpt}$) Komplexe sind sehr unterschiedlich mit großen Veränderungen sowohl von $\Delta H^\ddagger$ als auch von $\Delta S^\ddagger$. Malin et. al.⁵² fanden für die ET-Reaktionen ähnlicher Fe(II)LCo(III) ($\text{L} = \text{Pyrazin}$) - Komplexe ebenfalls solche unerwarteten Werte für die Aktivierungsparameter.

Da die intramolekulare Elektronenübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, sind die $\Delta H^\ddagger$ - bzw. $\Delta S^\ddagger$ - Werte verglichen mit den entsprechenden Ruthenium Aktivierungsparametern nicht erklärbar.

Die Auftragung von $\Delta H^\ddagger$ gegen $\Delta S^\ddagger$ für die hier gemessenen ET-Reaktionen mit den in der Literatur^{49,52} angegebenen Daten ergeben jedoch eine lineare Korrelation (isokinetische Beziehung)⁵³ (Abb.14). Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich die isokinetische Temperatur d.h. die Temperatur bei der die beobachteten Reaktionen gleich schnell sind - in diesem Fall 63°C .

Kritisch zu bemerken ist jedoch, daß dieses Ergebnis auch zufällig entstanden sein könnte, weil die Bereiche

Kcal mol⁻¹

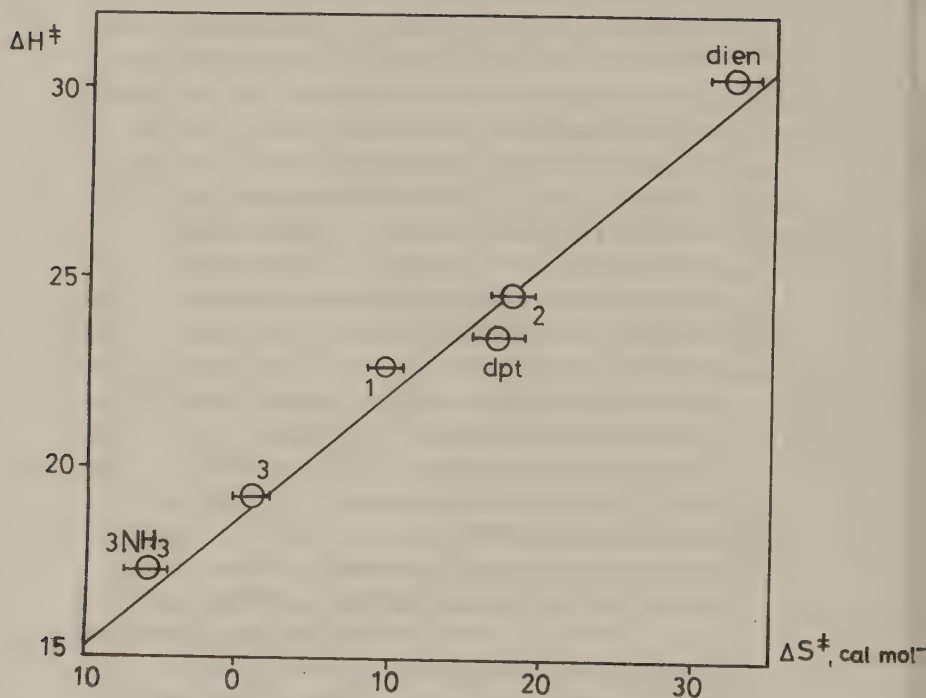


Abb.14 Die isokineticische Auftragung von $\Delta H^\ddagger$ gegen $\Delta S^\ddagger$ für die intramolekulare Elektronentransferreaktion in $[(\text{NC})_5\text{Fe(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(L)}]$ ($\text{L} = (\text{NH}_3)_3$, dien, dpt) und

- | | |
|---|----|
| 1) $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{pz-2})\text{-Fe}(\text{CN})_5]^-$ | 52 |
| 2) $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5]$ | 52 |
| 3) $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{im})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ | 49 |

von $\Delta G^\ddagger$ und ΔG^0 , die durch die Reaktionen in Abb. 14 erfaßt wurden, recht klein sind. Immerhin zeigt es, daß die Meßergebnisse dieser Arbeit und Daten aus der Literatur eine gewisse interne Übereinstimmung aufweisen, und daß alle Reaktionen durchaus einen gemeinsamen Mechanismus haben könnten.

Nachfolgend werden die intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten für die "outer-sphere" Reaktion $[(\text{dien})\text{Co}(\text{III})(\text{pyz}-2,6)]^+ + [(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})\text{H}_2\text{pyz}-2,6]^{2+}$ mit der ET-Geschwindigkeitskonstanten des Komplexes $[(\text{Dien})\text{Co}(\text{pyz}-2,6)\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ verglichen, wobei der ET innerhalb eines "inner-sphere" Komplexes erfolgt.

Mit der Fuoss-Eigen Gleichung kann die Ionenpaargleichgewichtskonstante, K_o , der Bildung des redoxaktiven "outer-sphere" Begegnungskomplexes, zumindest größenordnungsmäßig berechnet werden.

$$K_o = \frac{4 \pi N a^3}{3000} \exp (U(a) / k_B T)$$

$$U(a) = z_1 z_2 e^2 / D a (1 + \kappa a) \quad \kappa = (8 \pi N e^2 I / 1000 D k_B T)^{1/2}$$

(N = Avogardokonstante, k_B = Boltzmann-Konstante, T = abs. Temp., $z_1 z_2$ = Ladung der einzelnen Reaktanten, D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, e = Elementarladung, I = Ionenstärke, a = kleinste Abstand der Metallzentren).

Unter der Voraussetzung, daß der Abstand a zwischen beiden Metallzentren etwa $9.5 \text{ \AA}$ ist (berechnet aus Molekülmodellen), ergibt sich für K_o ein Wert von 1.6 M^{-1} .

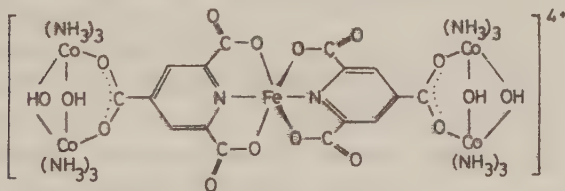
Für die "outer-sphere" $\text{Ru}(\text{II})$ - $\text{Co}(\text{III})$ -Reaktion wurde für das Produkt $k'_{et} K_o$ (k'_{et} ist die intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante innerhalb des "outer-sphere" Precursors) ein k - Wert von $0.645 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

Da $k = k'_{et} K_o$ ist, ergibt sich für k'_{et} ein Wert von 0.4 s^{-1} .

Die intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante für den "inner-sphere" Mechanismus konnte in dem zweikernigen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})(\text{pyz}-2,6)\text{Co}(\text{III})(\text{dien})]^{3+}$ - Komplex direkt gemessen werden ($k_{et} = 0.06 \text{ s}^{-1}$).

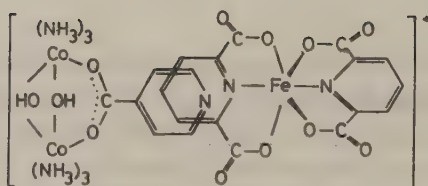
Die so ermittelten intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß der ET-Prozeß innerhalb des redox-aktiven "outer-sphere" Precursorkomplexes etwa 7 mal schneller als auf dem "inner-sphere" Wege abläuft. Da das Redoxpotential Ru(III)/Ru(II) in dem mononuklearen $[(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ -Komplex gegenüber dem binuklearen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ -Komplex um 0.13 V stärker reduzierend wirkt, sollte k'_{et} , die intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante für den "outer-sphere" Prozeß etwa 12 mal schneller als in dem "inner-sphere" ET-Prozeß ablaufen, und somit ist $k'_{\text{etkor}} \approx k_{\text{et}}$, d.h. die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen sind nahezu gleich.

Bertram und Wieghardt²³, fanden für die "outer-sphere" Reaktion innerhalb des Ionenpaares μ -(pyridin-4-carboxylato)-di- μ -hydroxo-bis [triamminkobalt(III)]³⁺ - $[\text{Fe}(\text{py-2,6})_2]^{2-}$ und für die "inner-sphere" Reaktion in dem Komplex XIX ebenfalls nahezu gleich große intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstanten, die sie als Folge der strukturellen Ähnlichkeit der aktivierten Zustände der Precursorkomplexe beider Reaktionen diskutierten.



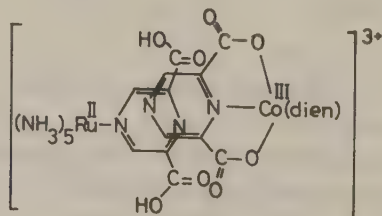
XIX

Wie es von Wieghardt beschrieben wurde, ist eine Struktur hoher Ordnung (Struktur XX), beide Pyridinringe sind übereinander gestapelt, als redoxaktiver "outer-sphere" Precursorkomplex denkbar.



XX

Die Aktivierungsentropie, $\Delta S^\ddagger = -2.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, für die "inner-sphere" ET-Reaktion innerhalb des Komplexes $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ spricht für einen adiabatischen Prozeß. Dagegen weisen die Aktivierungsparameter für die Reaktionen der Verbindungen XIV und XV, $\Delta S^\ddagger = -10.8$ bzw. $-8.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, auf nichtadiabatische Prozesse hin. Die Anwesenheit der Pyrazin-2,6-dicarbonsäure als Chelatliganden an dem Kobalt(III)-Zentrum führt zu einer Erhöhung der Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen der Metallzentren Ru(II)Co(III) , so daß der ET-Prozeß in diesem Fall begünstigt wird. Da die berechnete intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante für den "outer-sphere" Prozeß innerhalb des Ionenpaares $[(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+ - [(\text{NH}_3)_5\text{RuH}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ und die gemessene intramolekulare Geschwindigkeitskonstante für die "inner-sphere" Reaktion in dem Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ nahezu gleich sind, kann man in Anlehnung an Wieghardt für den redoxaktiven "outer-sphere" Precursorkomplex die Struktur XXI annehmen.



XXI

Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen der Metallzentren Ru-Co wie beim " inner-sphere " Precursorkomplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ sind in diesem Fall ebenso möglich , so daß die Energiebarriere gesenkt wird , und der ET-Prozeß für die " outer-sphere " Reaktion ebenfalls adiabatisch erfolgen kann . Die Wirksamkeit des Liganden Pyrazin-2,6-dicarbonssäure als Elektronenträger sollte in beiden Fällen identisch sein .

Da die ET-Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der fünfker-nigen Komplexe (XIV , XV) gegenüber dem zweikernigen Komplex um etwa 60 bzw. 180 mal kleiner sind , muß eine Verminderung der Wirksamkeit des Brückenliganden $\text{H}_2\text{pyz-2,6}$ in diesen Verbindungen vorliegen , denn die reduzierende Kraft des Rutheniums in den Komplexen XIV , XV ist um 0.11 bzw. 0.17 V stärker als in dem zweikernigen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ - Komplex .

Das Redoxpotential des $[(\text{dien})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^{+/0}$ - Paares be-trägt 0.23 V . Ein ähnlicher $E_{1/2}^0$ (Co(III)/Co(II) - Wert) ist in dem zweikernigen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ - Komplex zu erwarten , da eine Rückbindung Metall → Ligand auf die Chemie des Co(III)/Co(II) keine wesentliche Aus-wirkung hat ⁵⁰.

Andererseits zeigen die mehrkernigen Komplexe des Ru(II)-Co(III) , deren Oxidationsmittel die Einheit -R- μ - carboxylato-di- μ -hydroxo-bis [triamminkobalt(III)] ist , schnellere intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstanten als die Komplexe deren Oxidationsmittel das -R-CO₂ Co(NH₃)₅ ist (zum Vergleich Komplexe VI und XVI) . Das Redoxpo-tential für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+/2+}$ beträgt 0.35 V ⁷ und die $E_{1/2}^0$ - Werte für Ru(III)/Ru(II) mit dem gleichen Brücken-liganden sind etwa gleich .

Das deutet darauf hin , daß die $E_{1/2}^{\circ} \text{Co(III)/Co(II)}$ für die Verbindungen XIV und XV größer als 0.35 V sein müssen , und somit die Wirksamkeit des Brückenliganden $\text{H}_2\text{pyz-2,6}$ als Elektronenträger in dem zweikernigen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ erheblich verstärkt ist .

4. Experimenteller Teil

4.1 Herstellung der Vorratslösungen

4.1.1 Chrom(II)-perchlorat ⁵⁴

In 100 ml 0.5 M HClO_4 wurden ca. 23 g $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gelöst und in den Kathodenraum einer Elektrolyseapparatur eingefüllt. Gleichzeitig wurden 100 ml 0.5 M HClO_4 in den Anodenraum gegeben. Vor Beginn der Elektrolyse wurde durch die zu reduzierende Lösung etwa 15 min lang ein Argonstrom geleitet (Blasenzähler: eine Blase pro Sekunde). Während der Elektrolyse wurde Argon durch die Lösung geleitet.

Bei einer Spannung von 6 V und einem Strom von 2 A dauerte die Elektrolyse etwa 15 Stunden.

Die Farbe der Lösung veränderte sich dabei von schwarz nach blau. Die Chrom(II)-Lösung wurde nun mittels einer 20 ml PVC-Spritze in einen sauerstofffreien Vorratskolben übertragen. Dabei soll darauf geachtet werden, daß das Niveau der Lösung im Anodenraum niedriger ist als im Kathodenraum.

Spektralphotometrisch wurde die Chrom(II)-Konzentration bestimmt, während die Wasserstoffionenkonzentration mittels der Ionenaustauschertechnik ermittelt wurde.

λ (nm)	$\epsilon_{\text{Cr}^{2+}} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{\text{Cr}^{3+}} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
408	0	15.50
540	0.686	9.52
560	1.05	12.31
580	1.55	13.05
600	2.16	11.40
715	4.82	0.30

4.1.2 Vanadium(II)-perchlorat ⁵⁴

50 g Vanadium(IV)-oxidsulfat in 50 ml 0.1 M HClO_4 wurden auf einen stark sauren Kationenaustauscher (Kationenaustauscher I von Merck : Resinol) gegeben .

Nachdem das Resinol gesättigt war , wurde die Säule mit destilliertem Wasser sulfatfrei gewaschen und das Vanadium(IV) mit 1 M HClO_4 eluiert . 100 ml dieses blauen Eluats wurden in den Kathodenraum einer Elektrolyseapparatur gebracht , deren Anodenraum gleichzeitig mit 0.1 M HClO_4 gefüllt wurde . Die Anode bestand aus einem Platinnetz , die Kathode aus Quecksilber . Vor Beginn der Elektrolyse wurde durch die V(IV)-Lösung ein Argonstrom geleitet . Die Reduktion erfolgte bei 5.5 V innerhalb von 4-5 Stunden . Dabei färbte sich die Lösung zunächst dunkelgrau (Vanadium(III)) , um dann unter Bildung von Vanadium(II) eine blaue Farbe anzunehmen .

Mittels einer 20 ml PVC-Spritze übertrug man die Vanadium-(II)-Lösung in einen sauerstofffreien Vorratskolben .

Die V(II)-Konzentration wurde spektralphotometrisch , die Wasserstoffionenkonzentration mit der Ionenaustauschertechnik bestimmt .

λ (nm)	$\epsilon_{V^{2+}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{V^{3+}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
400	0.90	8.3
850	3.22	0

4.1.3 Hexaaminruthenium(II)-Chlorid ⁵⁵

Die Darstellung einer Hexaaminruthenium(II)-Lösung erfolgte durch Reduktion von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ mit Zinkamalgam in 0.1 M HClO_4 oder in einen Acetatpuffer 0.1 M LiClO_4 . Die Konzentration der Ru(II)-Lösung wurde durch Einwaage von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ festgelegt.

Da sich der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplex in wäßriger Lösung langsam zersetzt, wurden die Lösungen für das entsprechende Experiment sofort eingesetzt.

Die Zersetzung erfolgte in Lösung mit 0.1 M $[\text{H}^+]$ innerhalb von 3-4 Stunden; neutrale Lösungen sind wesentlich instabiler.

4.1.4 Europium(II)-perchlorat

Europium(II)-perchlorat - Lösungen wurden durch Reduktion von Europium(III) mit Zinkamalgam dargestellt²⁸. Nach Einwaage einer definierten Menge Eu_2O_3 und Auflösen in 0.1 M HClO_4 wurde ein Argonstrom für ca. 15 min durch die Lösung geleitet. Die so entstandene Eu(III)-Lösung wurde mit Zinkamalgam unter Argon reduziert.

Die vollständige Reduktion dauerte etwa 30 min. Die Eu(II)-Lösungen wurden sofort verwendet, da sie nicht beständig sind (ClO_4^- -Reduktion).

4.1.5 Natriumaquopentacyanoferrat(II)

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Lösungen wurden durch Aquotisierung des $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Komplexes erhalten bei 10°C ²² unter Ausschluß von Licht .

Zu etwa 20 mg $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden 200 ml Wasser gegeben . 5 ml dieser Lösung wurden mit einer 0.04 M Acetatpuffer-Lösung (pH zwischen 5-6.5) auf 50 ml verdünnt .

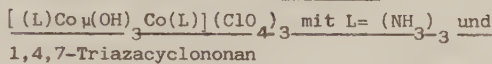
Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ -Lösungen wurden so schnell wie möglich thermostatisiert und zu der entsprechenden Reaktion verwandt .

4.1.6 Ascorbinsäure

Ascorbinsäure-Lösungen wurden durch Einwaage einer definierten Menge und Auflösen in 0.1 M HClO_4 dargestellt . Vor dem Einsatz bei der jeweiligen Reaktion wurde ein Argonstrom für ca. 15 min durch die Lösung geleitet .

4.2 Darstellung der Kobalt(III) Komplexe

4.2.1 Darstellung der Komplexe des Typs



Die Darstellung der Komplexe tri- μ - hydroxo-bis[triamminkobalt(III)] perchloratdihydrat und tri- μ -hydroxo-bis [1,4,7-triazacyclononankobalt(III)] perchlorat erfolgte nach den von Siebert ⁵⁶ bzw. von Wieghardt ⁵⁷ beschriebenen Methoden .

4.2.2 Darstellung des Komplexes $[(\text{dien})\text{Co}(\text{OH})_\mu (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{dien})] (\text{ClO}_4)_4$

Der Komplex trans-diaqua-di- μ - dihydroxo-bis [diethylentriamminkobalt(III)] perchlorat wurde nach der Methode von Searle ⁵⁸ jedoch in modifizierter Weise dargestellt . 11 g $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ wurden in 50 ml Wasser (50°C) gelöst . Unter Rühren wurden 2.7 g Diethylentriamin hinzugegeben . Die gebildete Suspension wurde 30 min auf 60°C erwärmt und nach dem Abkühlen (5°C) abgesaugt . Der braun-gelbe $[(\text{dien})\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$ -Komplex wurde mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet .

Ausbeute : 90 %

Ein Gemisch , das aus 6 g $[(\text{dien})\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$ und 3.2 g Harnstoff bestand , wurde portionsweise unter Rühren zu 50 ml konz. HCl gegeben . Für eine Stunde wurde die Mischung auf 60°C erhitzt .

Nach dem Abkühlen wurde das braune Produkt abgesaugt , mit konz. HCl , Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet .

Es entstand rotbraunes $[(\text{dien})\text{CoCl}_3]$

Ausbeute : 95%

7 g des $[(\text{dien})\text{CoCl}_3]$ - Komplexes wurden in 20 ml Wasser suspendiert und unter Rühren auf 50°C erwärmt. Zur Hydrolyse mußte man den pH-Wert der Suspension mittels 1 M NaOH zwischen 7 und 8 halten.

Nach ca. 15 min hatte sich alles gelöst, die Farbe der Lösung war nach rot umgeschlagen und das tri- μ -hydroxo-bis-[diethylentriaminkobalt(III)] war gebildet.

Da die Perchlorat und Chlorid Salze dieses Triols sehr löslich sind, wurde die Lösung mit konz. HClO_4 versetzt, nachdem man sie auf 2°C abgekühlt hatte.

Der Trans-diaqua-di- μ -hydroxo-bis[diethylentriaminkobalt(III)] perchlorat-Komplex fiel sofort aus. Damit keine weitere Hydrolyse zu monomeren Spezies erfolgt, mußte das ausgefallene Produkt sofort abgesaugt werden. Das Produkt wurde mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute : 50 %

UV-Spektrum :

$\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ nm (Wasser)}$

$\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm (1 M HClO}_4\text{)}$

4.2.3 Darstellung der Komplexe des Typs

$[(\text{pyz}-2,6)\text{Co(III)L}]\text{ClO}_4$ $\text{L}=(\text{NH}_3)_3$, dien, dpt

0.3 g Pyrazin-2,6-dicarbonsäure H_2O wurden in 10 ml HClO_4 bei 70°C gelöst. Unter Rühren wurden langsam 0.6 g des entsprechenden Co(III) Komplexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{Cl}$ hinzugegeben und für 10 min bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert. Durch Zugabe von 0.8 g NaClO_4 schieden sich aus diesen Lösungen violette Kristalle ab, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und trockengesaugt wurden. Die Substanzen wurden aus 0.1 M HClO_4 umkristallisiert.

Ausbeute : 90%

Komplex : $[(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{ClO}_4$

	C	H	N
berechnet (%)	-	-	-
gefunden (%)	-	-	-

UV-Spektrum : $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$ ($\epsilon = 231 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ⁸

Komplex : $[(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]\text{ClO}_4$

	C	H	N
berechnet (%)	28.09	3.54	16.38
gefunden (%)	28.00	3.53	16.26

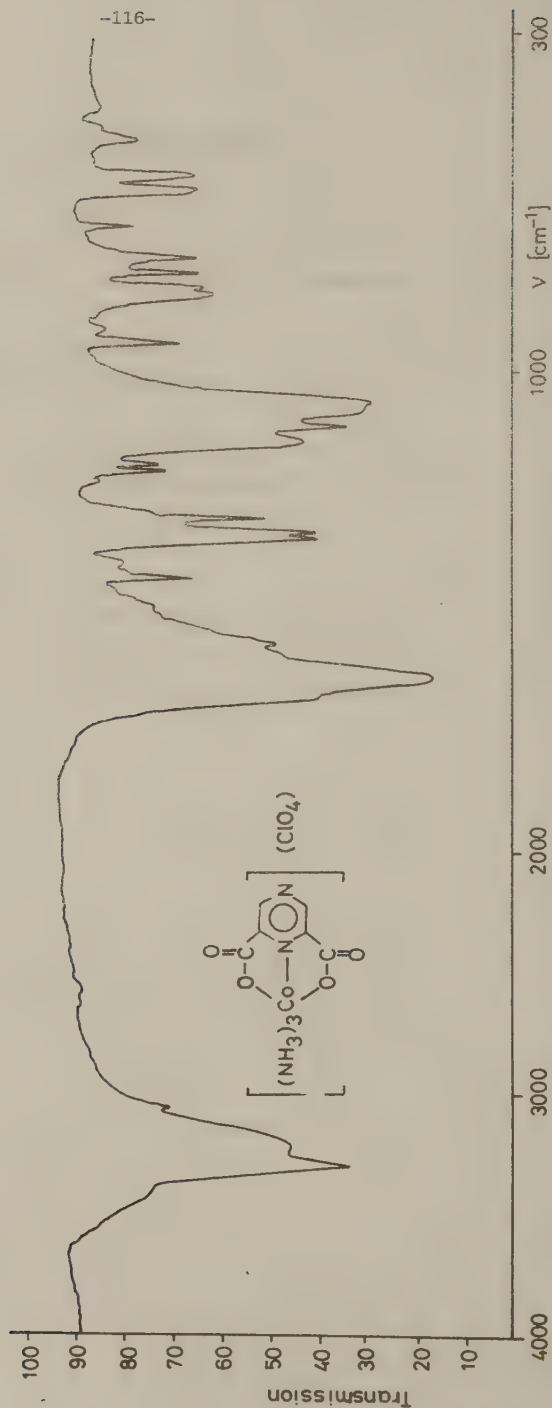
UV-Spektrum : $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ ($\epsilon = 231.5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

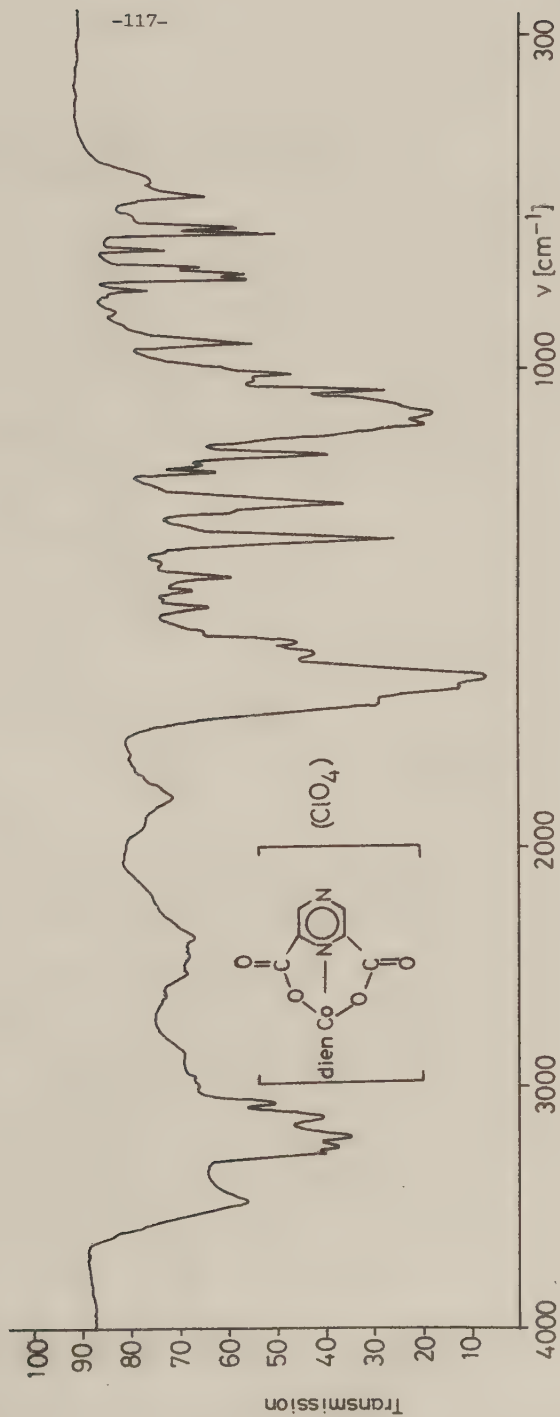
Komplex : $[(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dpt})]\text{ClO}_4$

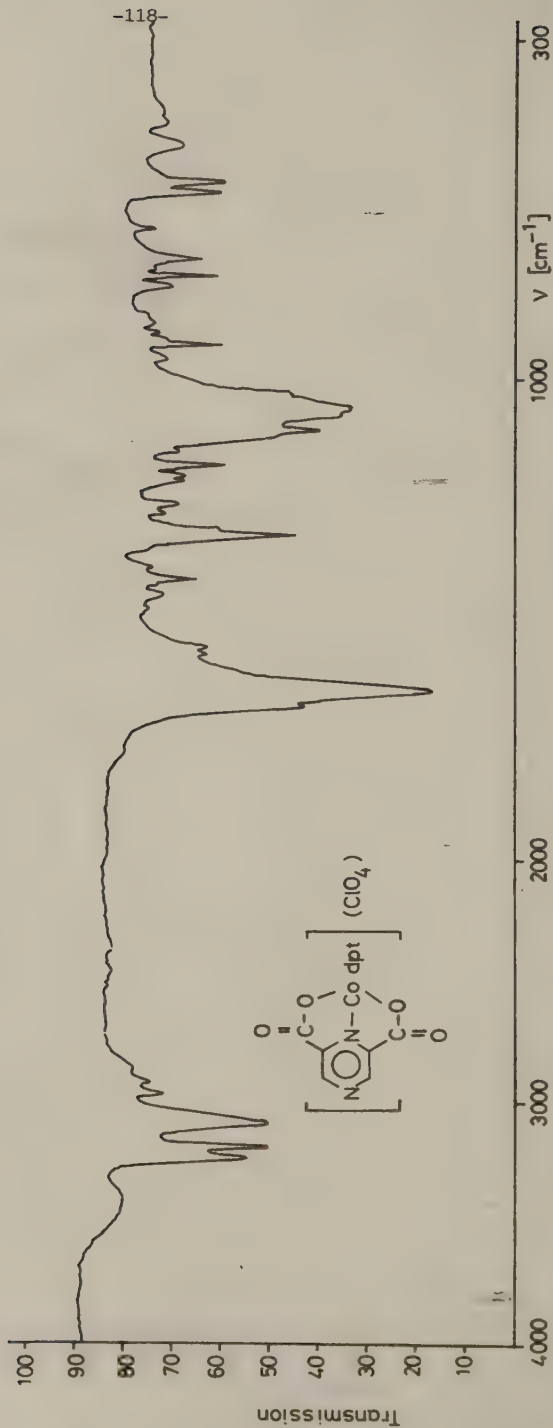
	C	H	N
berechnet (%)	31.62	4.10	15.37
gefunden (%)	31.43	4.30	15.40

UV-Spektrum : $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ($\epsilon = 215 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

IR-Spektren







4.2.4 Darstellung von Pyridin-2,6-dicarboxylato-diethylentriaminkobalt(III)-Chlorid

0.3 g Pyridin-2,6-dicarbonsäure wurden in 20 ml 0.5 M HCl bei 70°C gelöst . Unter Rühren wurden langsam 0.6 g des $[\text{dienCoCl}_3]$ -Komplexes hinzugegeben und für 10 min bei 60°C gerührt . Nach dem Abkühlen wurden ca. 0.5 g NaCl zugegeben , und die Lösung wurde weiter auf 5°C gekühlt . Nach 2 h wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt , mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet . Die Substanz wurde aus 0.1 M HCl umkristallisiert .

Ausbeute : 80 %

Analyse :

	C	H	N
berechnet (%)	3.31	5.0	14.00
gefunden (%)	3.25	4.9	13.82

UV Spektrum : $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ($\epsilon = 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

4.2.5 Darstellung von Pyridin-2,6-dicarboxylato-dipropylentriaminkobalt(III)-perchlorat trihydrat

0.3 g Pyridin-2,6-dicarbonsäure wurden in 10 ml 0.5 M HClO_4 bei 70°C gelöst . Unter Rühren wurde langsam 0.6 g $[(\text{dpt})\text{CoCl}_3]$ hinzugegeben und noch 10 min bei 60°C gerührt . Nach dem Abkühlen wurden die Lösung abfiltriert . Durch Zugabe von 0.8 g NaClO_4 schieden sich aus dieser Lösung violette Kristalle ab , die abfiltriert , mit Ethanol und Ether gewaschen und trockengesaugt wurden . Die Substanz wurde aus 0.1 M HClO_4 umkristallisiert .

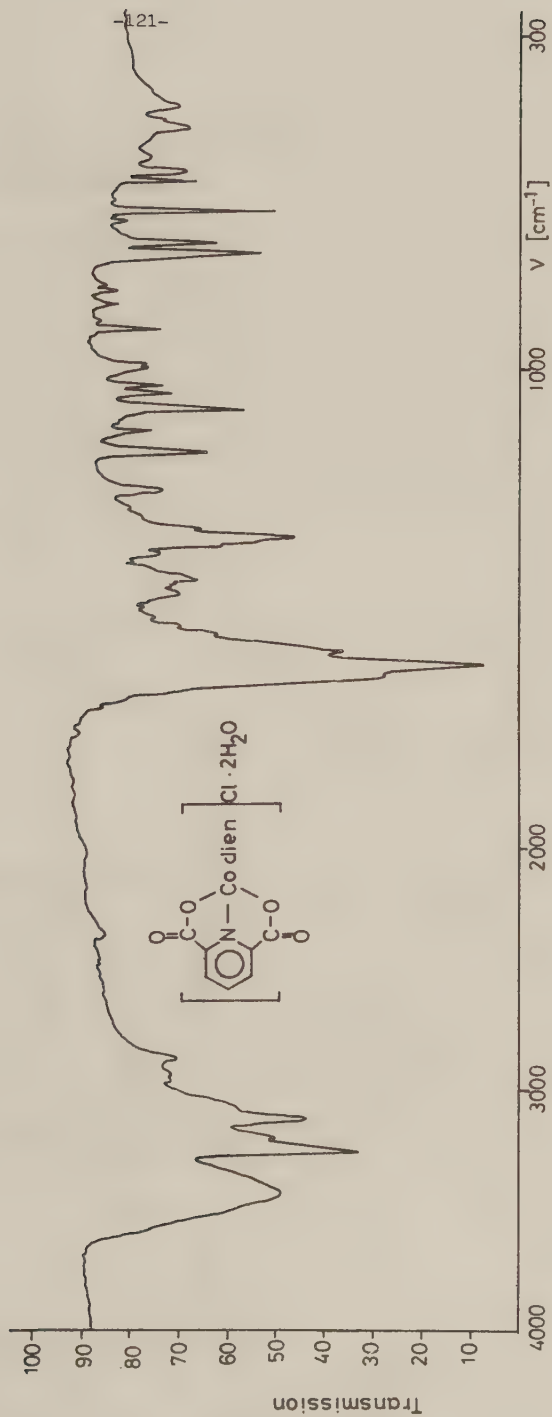
Ausbeute : 80 %

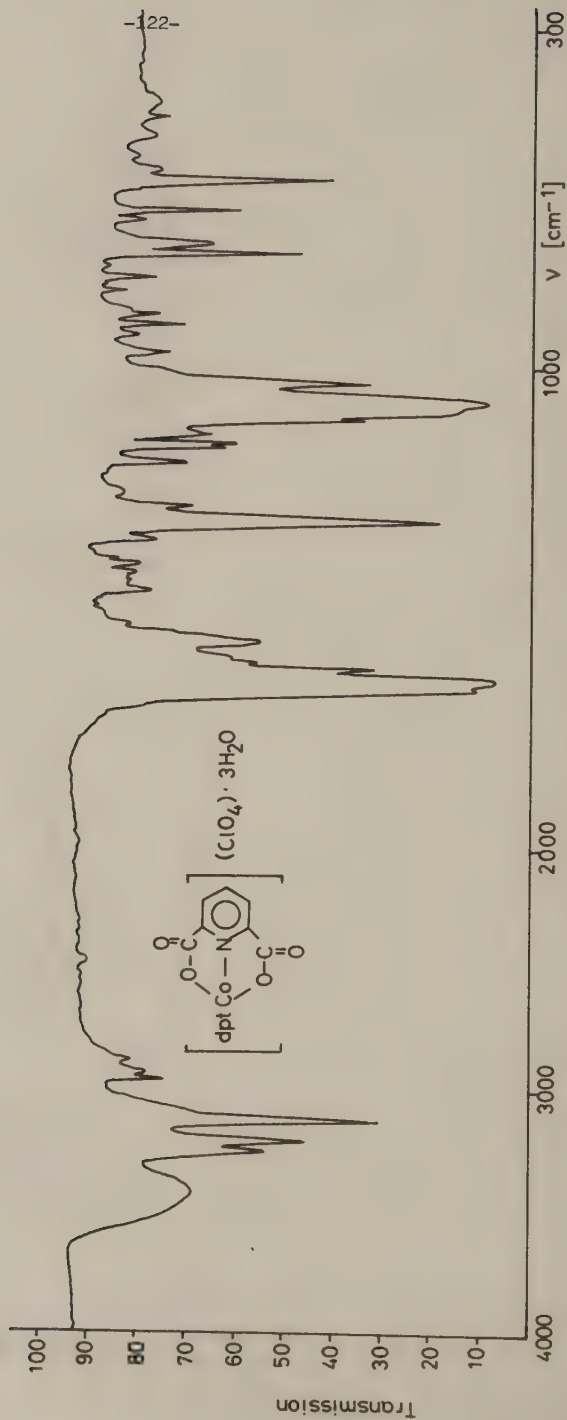
Analyse :

	C	H	N
berechnet (%)	30.44	5.0	11.1
gefunden (%)	30.68	5.1	11.0

UV-Spektrum : $\lambda_{\text{max}} = 544 \text{ nm}$ ($\epsilon = 235 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ l}$)

IR-Spektren





4.2.6 Darstellung von bis-(1,4,7-Triazacyclononan)
kobalt(III) perchlorat

2 g Natriumhexanitrokobaltat(III) wurden in 10 ml Wasser gelöst, mit 15 ml 1 M methanolischer 1,4,7-Triazacyclononan - Lösung versetzt und etwa für 60 min auf 60°C erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung wurden 3 g NaClO_4 zugegeben und auf 5°C abgekühlt. Nach etwa 12 h wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und aus 0.1 M LiClO_4 - Lösung umkristallisiert. Die gelben Kristalle wurden mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute : 1 g

Analyse

	Co	ClO_4^-
berechnet (%)	9.57	48.48
gefunden (%)	9.55	49.00

UV Spektrum : $\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 2.0$) ⁶⁰
 $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 1.97$)

4.2.7 Darstellung von bis-(Propylentriammin) kobalt(III)
perchlorat ⁵⁸

11 g $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ wurden in 50 ml Wasser (50°C) gelöst. Unter Rühren wurden 3.6 g Propylentriammin zugegeben. Die gebildete Suspension wurde 30 min auf 60°C erwärmt und nach dem Abkühlen (5°C) abgesaugt. Der braun-gelbe $\{(\text{dpt})\text{Co}(\text{NO}_2)_3\}$ -Komplex wurde mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute : 90 %

Ein Gemisch , das aus 7 g $[(dpt)Co(NO_2)_3]$ und 4.2 g Harnstoff bestand , wurde portionsweise unter Rühren zu 50 ml konz. HCl gegeben . Für eine Stunde wurde die Mischung auf 60°C erhitzt und anschließend auf 5°C abgekühlt .

Der grüne Niederschlag wurde abfiltriert , mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet . Es entstand grünes $[(dpt)CoCl_3]$.

Ausbeute : 95 %

Ein Gemisch , das aus 5 g $[(dpt)CoCl_3]$ und 2.3 g Propylentriamin bestand , wurde in 25 ml wasserfreiem Isopropanol gelöst und unter Rückfluß 30 min lang erhitzt .

Nach dem Abkühlen wurde das rosa-rote Produkt abfiltriert , mit Ethanol , Aceton und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet . Es entstand $[Co(dpt)_2]Cl_3$.

Ausbeute : 95 %

Zur Darstellung des Perchlorat-Salzes wurde wie folgt vorgefahren :

5 g $[Co(dpt)_2]Cl_3$ wurden in wenig Wasser gelöst und auf einen Sephadex-CM-C-25 Kationenaustauscher gegeben . Danach wurde die Säule mit Wasser chloridfrei gewaschen und das Komplekxkation mit 0.1 M $HClO_4$ eluiert .

Die so gewonnene Lösung wurde fast bis zur Trockenheit eingeengt und mit Ethanol versetzt .

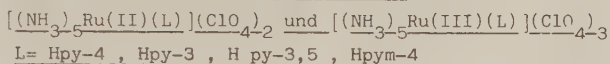
Der rosa-rote $[Co(dpt)_2](ClO_4)_3$ -Komplex wurde abfiltriert , mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet .

Ausbeute : 70 %

UV Spektrum : $\lambda_{max} = 512 \text{ nm}$ ($\epsilon = 87 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)⁵⁸

4.3 Darstellung der Ruthenium(II) und Ruthenium(III) -Komplexe

4.3.1 Darstellung der Komplexe des Typs :



Die obigen Komplexe wurden nach der Methode von Taube dargestellt , allerdings in modifizierter Weise ^{40,61}. 0.2 g Chloropentaamminruthenium(III)chlorid (Strem Chemicals , Inc.) wurden zu 4 ml Ag(I)-Lösung gegeben , die durch tropfenweise Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer Lösung von 0.15 g Ag₂O in 4 ml heißem Wasser entstand . Eine vollständige Abscheidung des AgCl wurde erreicht durch Rühren der Lösung bei 50°C für wenige Minuten . Dann wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat auf Raumtemperatur abgekühlt . Diese Lösung wurde 15-20 min lang unter Argon mittels Zinkamalgam reduziert . Mit einer 10 ml PVC-Spritze wurde der gebildete [Ru(II) (NH₃)₅H₂O] (CF₃CO₂)₂ -Komplex in einen sauerstofffreien (Argon gefüllten) Kolben übertragen , der den in Wasser suspendierten Liganden in 15-fachem Überschuß enthielt (im Falle von Pyridin-4-carbonsäure jedoch nur 0.2 g Ligand) . Eine tiefrote Farbe wurde sofort sichtbar . Nach einer Reaktionsdauer von 30 min wurde der Überschuß des Liganden abfiltriert . Durch Zugabe von NaClO₄ konnte der [Ru(NH₃)₅(L)](ClO₄)₂ - Komplex gefällt werden . Zur Darstellung des entsprechenden Ru(III)-Komplexes wurde tropfenweise Silbertrifluoracetat - Lösung bis zum vollständigen Farbumschlag von tiefrot nach gelb gegeben .

Das dabei entstandene metallische Silber wurde abfiltriert, und das gelbe Filtrat mit wenig NaCl behandelt um den Überschuß von Ag^+ zu entfernen. Nach dem Abfiltrieren wurde festes NaClO_4 hinzugegeben und die Lösung 5 h lang bei 5°C stehen gelassen. Aus einem 1:1 Gemisch Methanol / 0.1 M HClO_4 konnte das Produkt umkristallisiert werden. Der gelbe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})](\text{ClO}_4)_3$ -Komplex wurde abfiltriert, mit wenig Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet.

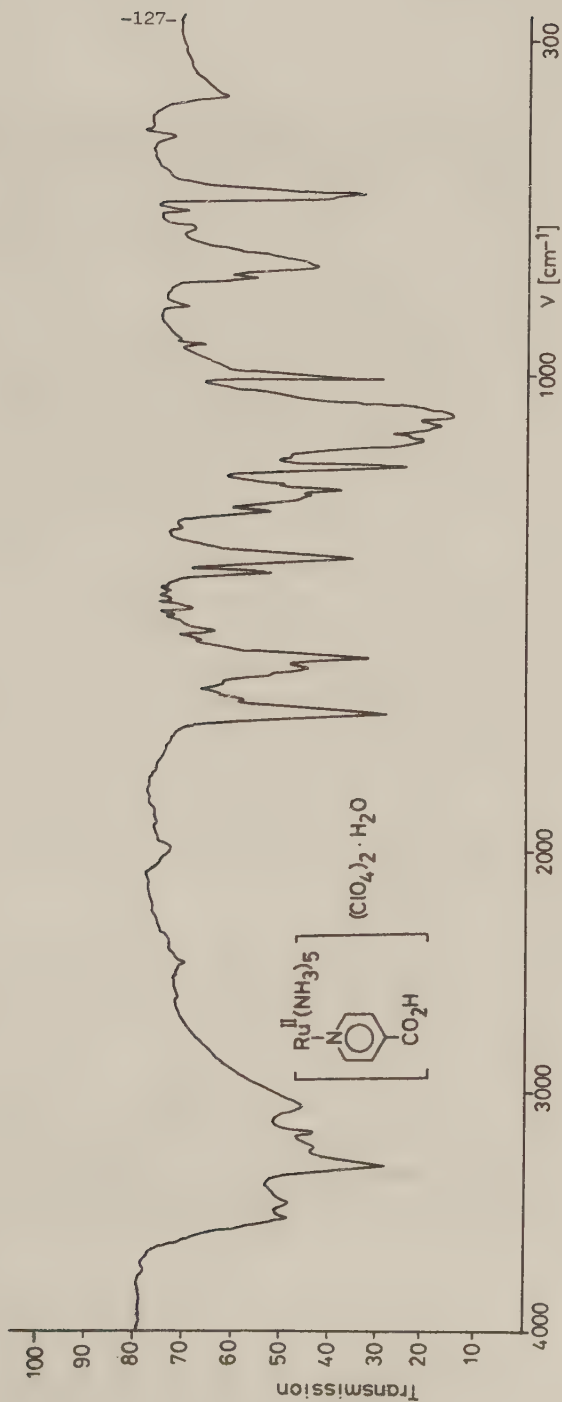
Ausbeute : 60 %

Analyse : $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{Hpy}-3,5)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

	C	H	N
berechnet (%)	13.89	4.16	13.88
gefunden (%)	13.91	4.05	13.92

$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{Hpym}-4)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

	C	H	N
berechnet (%)	8.8	3.96	14.40
gefunden (%)	7.6	3.88	14.44



4.3.2 Darstellung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(III)}(\text{H}_2\text{pyz-2,6})](\text{ClO}_4)_3$
* H_2O und $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{H}_2\text{pyz-2,6})](\text{ClO}_4)_2$ * $1.5 \text{ H}_2\text{O}$

Da die Reaktionsbedingungen der Methode in Abschnitt 4.3.1 zur Synthese von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{pyz-2,6})](\text{ClO}_4)_2$ sich als ungeeignet erwiesen haben, wurde ein neues Verfahren entwickelt: 0.2 g Chloropentaamminruthenium(III)-chlorid wurden zu 4 ml einer Ag(I)-Lösung gegeben, die durch tropfenweise Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer Lösung von 0.15 g Ag_2O in 4 ml heißem Wasser entstand. Eine vollständige Abscheidung des AgCl wurde erreicht durch Rühren der Lösung bei 50°C für wenige Minuten. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert, und das Filtrat auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der Lösung wurde mit 1 M NaOH auf 3 eingestellt. Die so entstandene Lösung wurde mit Zinkamalgam unter Argon reduziert. Nach 15-20 min Reaktionsdauer wurde die gelbe Pentaamminruthenium(II)-Lösung mittels einer entgasten (Argon) 10 ml PVC-Spritze in einen sauerstofffreien Kolben übertragen, der 0.5 g KPF₆ in 5 ml Wasser enthielt. Das $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$ fiel kristallin aus, wurde schnell abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und in einem Kolben (I) unter Argon zur weiteren Synthese aufbewahrt.

Ausbeute: 90 %

0.15 g Pyrazin-2,6-dicarbonsäure wurden in 5 ml Wasser gelöst und mit verdünnter NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 4 eingestellt.

Nachdem diese Lösung 10 min lang mit Argon entgast worden war, wurde sie mittels einer 10 ml PVC-Spritze in den Kolben (I) überführt. Eine tiefviolette Farbe wurde sichtbar. Nach etwa 10 min wurde zu der Reaktionslösung 0.5 ml 0.5 M HClO_4 und 0.5 g NaClO_4 gegeben.

Die Lösung wurde für eine Stunde bei 5°C stehengelassen .
Das abfiltrierte Produkt wurde mit Ethanol und Ether ge-
waschen und an der Luft getrocknet . Es entstand violette
 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{pyz-2,6})](\text{ClO}_4)_2$.
Ausbeute : 60 %

Der $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{pyz-2,6})](\text{ClO}_4)_3$ - Komplex konnte durch
Zugabe von 3-5 Tropfen H_2O_2 (30%) zu der tief violet-
ten Lösung erhalten werden . Die hierbei gebildete gelbe
Lösung wurde auf 5°C abgekühlt (2 h) . Das hellgelbe
Produkt wurde abfiltriert , mit Ethanol und Ether ge-
waschen und an der Luft getrocknet .

Ausbeute : 70 %

Die Ru(III)L - Spezies ist lichtempfindlich .

Analyse : $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{pyz-2,6})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	C	H	N
berechnet (%)	11.01	3.23	14.98
gefunden (%)	11.29	3.44	14.93

Analyse : $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{pyz-2,6})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

	C	H	N
berechnet (%)	13.21	4.03	18.0
gefunden (%)	13.21	4.41	19.0

UV-Spektrum der Ru(II)L-Spezies

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{max}} &= 538 \text{ nm} & (\log \epsilon &= 4.02 \text{ in } 0.2 \text{ M HClO}_4) \\ \lambda_{\text{max}} &= 506 \text{ nm} & (\log \epsilon &= 4.0 \text{ pH}=4 \text{ Acetatpuffer}) \end{aligned}$$

4.4 Darstellung der Ru(III)LCo(III) Komplexe

4.4.1 Darstellung der drei- und fünfkernigen Ru(III)L Co(III) Komplexe

Die Darstellung der Verbindungen VI-XV erfolgte nach der von Wieghardt⁶² beschriebenen Methode, jedoch in einer modifizierten Weise. 0.33 mM des $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(III)(L)}](\text{ClO}_4)_3$ -Komplexes wurden in 5 ml 0.2 M HClO_4 bei 50°C gelöst.

Zu der Lösung wurden 0.5 mM des entsprechenden Kobalt Komplexes $[(\text{NH}_3)_3\text{Co(OH)}_3\text{Co(NH}_3)](\text{ClO}_4)_3$, $[(\text{nane})\text{Co(OH)}_3\text{Co(nane)}](\text{ClO}_4)_3$, $[(\text{dien})\text{Co(OH}_2)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Co(dien)}](\text{ClO}_4)_4$ gegeben.

Im Falle des $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(H}_2\text{py-3,5)}](\text{ClO}_4)_3$ -Komplexes wurden 1 mM Kobalttriol zugegeben. Die so gebildete rotviolette Lösung wurde für 20 min bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde zu der Lösung 0.5 g NaClO_4 zugegeben und bei 5°C für 24 h stengelassen. Das rote, ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Ethanol, Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Alle Verbindungen wurden aus einem Gemisch 1:1 Methanol/ 0.1 M HClO_4 umkristallisiert.

Ausbeute : 60 %

Die Verbindungen der pym-4 und pyz-2,6 als Brückenliganden sind lichtempfindlich und zersetzen sich innerhalb einer Woche auch im Dunkeln.

Tab.XVII Mikroanalytische Daten der drei-und fünfkernigen
Ru(III)(L)Co(III) - Komplexe

Komplexe	C (%) ber. gef.	H (%) ber. gef.	N (%) ber. gef.	Cl (%) ber. gef.
VI $C_6H_{39}N_{12}O_{28}Cl_6RuCo_2 \cdot 2 H_2O$	6.1 6.04	3.68 4.32	13.4 13.04	
VII $C_6H_{39}N_{12}O_{28}Cl_5RuCo_2 \cdot 3 H_2O$	5.94 6.11	3.74 3.82	13.85 13.79	17.53 17.80
VIII $C_{14}H_{47}N_{12}O_{28}Cl_6RuCo_2 \cdot H_2O$	13.10 13.41	3.82 4.10	13.1 13.2	
IX $C_{14}H_{47}N_{12}O_{28}Cl_6RuCo_2 \cdot 4 H_2O$	12.60 12.46	4.12 4.25	12.30 12.62	
X $C_{18}H_{51}N_{12}O_{28}Cl_6RuCo_2 \cdot 3 H_2O$	15.86 15.78	3.77 3.90	12.33 12.55	
XI $C_{18}H_{51}N_{12}O_{28}Cl_6RuCo_2$	explosiv			
XII $C_5H_{38}N_{13}O_{28}Cl_6RuCo_2 \cdot 2 H_2O$	5.18 5.20	3.30 3.31	15.70 13.40	18.34 18.46
XIII $C_7H_{58}N_{18}O_{44}Cl_9RuCo_4 \cdot 7 H_2O$	4.47 4.64	3.86 6.74	13.4 13.2	16.90 16.12
XV $C_6H_{57}N_{19}O_{44}Cl_9RuCo_4 \cdot 7 H_2O$	3.83 4.30	3.77 3.80	14.1 13.6	

4.4.2 Darstellung von μ (Pyrazin-2,6-dicarboxylato) -
diethylentriamin-kobalt(III)-pentaamminruthenium
(III) perchlorat

0,235 g des $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{pyz-2,6})](\text{ClO}_4)_3$ -Komplexes wurden in 5 ml 0,5 M HClO_4 bei 60°C gelöst. Unter Rühren wurden langsam zu der Lösung 0,3 g $[(\text{dien})\text{CoCl}_3]$ gegeben. (auf Grund der Lichtempfindlichkeit der Substanzen ist es empfehlenswert, den weiteren Reaktionsverlauf unter weitgehendsten Lichtausschluß durchzuführen). Die Bildung einer roten Farbe ist hierbei sichtbar. Die so entstandene rote Lösung wurde noch 10 min bei 60°C weitergerührt.

Nach dem Abkühlen wurden zu der Lösung 0,5 g NaClO_4 zugegeben und auf 5°C abgekühlt (2 h).

Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Umkristallisation erfolgte aus 0,1 M HClO_4 .

Ausbeute : 50 %

UV-Spektrum :

	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(III)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{4+}$	524	250
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{3+}$	576	13000

Analyse : $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru(III)}(\text{pyz-2,6})\text{Co(III)}(\text{dien})]^{4+}$

	C	H	N	Cl
berechnet (%)	11.97	3.99	13.9	14.1
gefunden (%)	10.96	3.89	13.6	13.7

4.5 Darstellung von Natriumpentacyanoamminferrat(II)

Die Darstellung erfolgte analog der in der Literatur beschriebenen Methode ⁶³. 30 g $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 120 ml Wasser gelöst. Unter Kühlung mit einer Eis - Kochsalz-Mischung wurde Ammoniak eingeleitet bis bei 10°C Sättigung eingetreten war. Die Lösung wurde 2 h lang auf 0°C gekühlt. Aus der tief braungelb gefärbten Lösung schieden sich gelbe Kristalle ab, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und trockengesaugt wurden. Zur vollständigen Fällung des Produkts wurde die Lösung mit Methanol versetzt. Die Verbindung wurde zur Reinigung in wenig kaltem Wasser gelöst und durch vorsichtiges Zusetzen von Ethanol in Form feiner gelber Nadeln gefällt. Das Produkt wurde mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und unter Argon bei -16°C aufbewahrt.

4.6 Darstellung von Pyrimidin-4-carbonsäure ⁶⁴

Die Darstellung der Pyrimidin-4-carbonsäure erfolgte durch Oxidation des 4-Methylpyrimidin mit Kaliumpermanganat. 6 g des 4-Methylpyrimidin wurden in einem 3 l Dreihalskolben in 600 ml Wasser unter Rühren auf einem Heizpilz unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt (Abzug-Methylpyrimidin riecht sehr unangenehm). Innerhalb von 4-5 h wurden zu der siedenden Lösung 1,2 l einer 2% KMnO_4 - Lösung aus einem Tropftrichter zutropft.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das ausgefallene MnO_2 abfiltriert und die farblose Lösung am Rotationsverdampfer auf etwa 50 ml eingeeengt. Hierbei fiel ein weißer Niederschlag aus, der durch Zugabe von wenig Wasser wieder gelöst wurde.

Die stark alkalische Lösung wurde unter Eiskühlung mit halbkonzentrierter Salpetersäure angesäuert - bis zur Ausfällung eines weißen, kristallinen Pulvers.

Das Produkt wurde abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und über Silikagel getrocknet.

Ausbeute : 3 g

Schmelzpunkt : 236°C (Lit.⁶⁴ : 240°C)

4.7 Kinetische Messungen

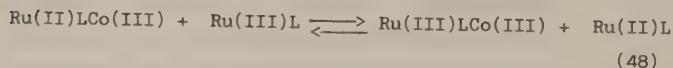
Alle relativ langsamen outer-sphere-Redoxreaktionen wurden konventionell gemessen. Die Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit wurde spektralphotometrisch unter Verwendung eines Spektralphotometers - Unicam SP 1700, an dem über ein Interface ein CBM 3032 angeschlossen war, verfolgt. Die Temperatur wurde mittels eines Kryostaten Haake FK 2 konstant gehalten ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$).

Alle Reaktionen wurden unter Bedingung nach pseudo-erster Ordnung vermessen d.h. ein Reaktant wurde im mindestens 10-fachen Überschuß eingesetzt. Zur Beobachtung der Reaktion wurde die Wellenlänge gewählt, bei der die im Unterschluß eingesetzte Verbindung die größte Absorptionsänderung zeigte. Wurden sauerstoffempfindliche Reduktionsmittel eingesetzt, so wurden die Lösungen der Reaktanten mindestens 10 min mit Argon durchgespült. Die kinetischen Messungen wurden in 4 cm Küvetten durchgeführt. Um sauerstofffrei zu arbeiten, waren die Vorratskolben und die Küvetten mit Gummiumstülpstopfen verschlossen. Mittels argongefüllter PVC-Spritzen wurden 5 ml der jeweiligen Reaktionslösung in die Küvette überführt. Bei Reaktionen, die länger als 20 min dauerten, wurden die Einstiche der Injektionsnadeln mit Klebstoff abgedichtet.

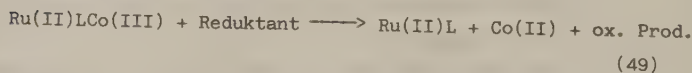
Die intramolekularen Reaktionen der Ru(II)LCo(III)-Komplexe wurden nach der von Isied und Taube beschriebenen Methode gemessen⁵.

Die Herstellung der 10^{-4} - 10^{-5} Ru(II)LCo(III)-Komplexe erfolgte durch Einwaage einer definierten Menge der Komplexe anschließendem Auflösen in 0.1 M HClO₄ Lösung oder Auflösen in 0.1 M LiClO₄ / Acetatpuffer-Lösung.

Die Küvetten und die Vorratslösungen waren mit Gummiumstülpstopfen verschlossen. Mit Hilfe von Injektionsnadeln wurde ein Argonstrom durch die Lösung geleitet. Nach etwa 10 min erfolgte die Vermischung der Reaktanten, wobei das Reduktionsmittel in einem 5-300 fachen Überschuß zugegeben wurde. Hierbei bildet sich in einer sehr schnellen Reaktion (innerhalb weniger Sekunden) der Ru(II)LCo(III) Precursor-Komplex. Die intramolekulare ET-Reaktion, die zur Bildung von Co(II) und Ru(III)L führt, kann im Prinzip durch die Abnahme der Ru(II)-Absorption verfolgt werden. Dieses ist jedoch in der Praxis nicht möglich, denn die Folgereaktion zwischen dem noch nicht abreagierten Precursor-Komplex Ru(II)LCo(III) und dem bereits entstandenen Folgeprodukt Ru(III)L (Reaktion 48) würde die Kinetik komplizieren.



Der Aufbau einer größeren Konzentration der Ru(III)L-Spezies wurde durch Zugabe eines großen Überschusses des Reduktionsmittels vermieden; denn die entstehende Ru(III)L-Spezies wird so sehr schnell wieder in die Ru(II)L-Spezies überführt. Unter diesen Bedingungen wurde die Absorptionsänderung zwischen der Ru(II)LCo(III)-Spezies und der Ru(II)L-Spezies verfolgt (Reaktion 49).



Für einige Reaktionen wurde in bestimmten Zeitabständen im Bereich von 300-600 nm Scan-Spektren aufgenommen.

Die Kinetik der intramolekularen Reaktionen der Fe(II)L-Co(III) Komplexe wurden nach der von Haim beschriebenen Methode gemessen ⁴⁹.

Frische $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ -Lösungen wurden durch Aquotisierung des $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Komplexes bei pH=5 (Acetatpuffer) erhalten . Zur Bildung des Precursors-Komplexes , Fe(II)LCo(III) , wurde der Co(III) Reaktant in mindestens 20-fachem Überschuß eingesetzt . Die intramolekularen Reaktionen der Fe(II)LCo(III) Spezies wurden in Gegenwart von Ethylendiamintetraacetat gemessen (um die Ausfällung von Co(II) mit Eisencyanid zu verhindern) . Zur Vermeidung der Reaktion zwischen dem Precursor-Komplex Fe(II)LCo(III) und dem Produkt der Reaktion ,Fe(III)L, wurde genügend Ascorbinsäure zugesetzt , so daß die sofortige Rückreaktion des entstehenden Fe(III) zu Fe(II) garantiert war .

Alle Messungen wurden in einem pH-Bereich von 4.5 bis 6.5 durchgeführt (Ionenstärke $I = 0.1 \text{ LiClO}_4$) .

Intramolekulare Reaktionen mit Halbwertszeiten größer als 30 s wurden unter Verwendung eines Spektralphotometers Unicam-1700 (s.S.140) gemessen . Reaktionen mit Halbwertszeiten kleiner als 2 s wurden mittels einer selbstgebauten Strömungsapparatur (Dr.P.Chaudhuri) gemessen . Hierfür wurde folgende Gerätekombination verwendet :

Stopped-flow- System mit selbstgebautem Spektralphotometer
Kryostat

Transient Recorder Datalab DL 905

Oszillograph Tektronix 5103 N

Microcomputer

Das Kernstück dieser Apparatur ist das Strömungssystem , das aus zwei Kolbenspritzen (SP1,SP2) , der Mischkammer (MK) und der Stoppspritze (S) besteht . Bei Ausführung einer Messung drückt ein Preßluftsystem (P) , das auf die Kolben der beiden Spritzen SP1 und SP2 wirkt , Reaktantenlösung in die Mischkammer , wobei der Volumenstrom durch Anschlag der Stoppspritze am Triggerschalter (TS) begrenzt wird . Die Mischzeit beträgt 2 ms .

Das Strömungssystem wird durch einen angeschlossenen Kryo-
staten (K) thermostatisiert . Monochromatisches Licht , erzeugt durch den Monochromator (M) aus dem Licht einer Wolfram (W) oder Deuteriumlampe (D) , fällt durch die Mischkammer , die gleichzeitig Beobachtungsküvette ist , auf einen Photomultiplier (PM) . Das verstärkte Signal des Photomultipliers wird dem Transient Recorder (TR) zugeführt , der nach der Auslösung des Triggerschalters durch die Stoppspritze dieses im A/D-Wandler in ein digitales Signal umwandelt und speichert . Der digitale Speicher (DS) hat ein Auflösungsvermögen von 256 Punkten in der Vertikalen (für die Extinktion) und 1024 in der Horizontalen (für die Zeit) . Die Meßzeit wurde vor der Messung an der Zeitbasis (Z) des Transient Recorders eingestellt und ist zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und 100 s wählbar . Über einen A/D-Wandler kann das Signal einem Computer (C) zugeführt werden und mittels einem Programm berechnet werden (Abb.15) .

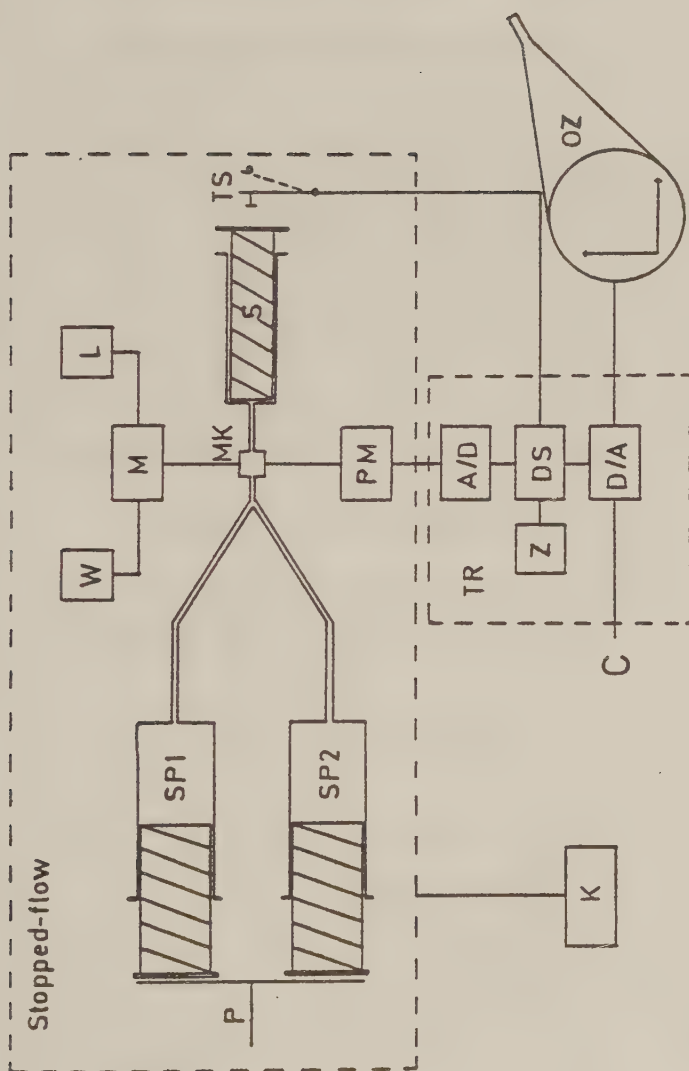


Abb.15 Blocksaltbild der Stopped-flow-Apparatur

4.8 Auswertung der Kinetischen Messungen

4.8.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Alle kinetischen Messungen wurden unter Bedingungen nach pseudo-erster Ordnung durchgeführt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden mit den im on-line-Betrieb gesammelten Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt, wobei die drei Parameter k_{obs} , ϵ_0 und ϵ_∞ (ϵ_0 = Extinktion zum Zeitpunkt $t=0$, ϵ_∞ = Extinktion nach der Reaktion) angepaßt wurden. Die Berechnung erfolgte mit dem Microcomputer CBM 3032. Dabei wurden 20 -50 Datenpaare verwandt, die in konstanten Zeitabständen während der ersten vier Halbwertszeiten vom Rechner abgespeichert wurden (zur Kontrolle erfolgte ein Plot).

4.8.2 Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die Bestimmung der Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ erfolgte mit der Eyring-Gleichung aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten:³⁰

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{R T}\right) \quad (50)$$

k = Geschwindigkeitskonstante nach der ersten oder zweiten Ordnung

k_B = Boltzmann - Konstante

h = Planck - Konstante

R = Gaskonstante

T = abs. Temperatur

Durch Einsetzen der Konstanten und Umformung erhält man folgende Gleichung :

$$\log \frac{k}{T} = 10.32 + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.75} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.75 T} \quad (51)$$

Durch graphische Auftragung von $\log k/T$ gegen $1/T$ kann man aus der Steigung der Geraden $\Delta H^\ddagger$ und aus dem Ordinateabschnitt $\Delta S^\ddagger$ erhalten . Die Auswertung dieser Parameter erfolgte mit einem linearen Regressionsprogramm .

Die freie Aktivierungsenergie wurde durch Einsetzen der $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ - Werte bei 298 K in die Gleichung 52 ermittelt :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (52)$$

4.9 Produktanalysen

Im Falle der intramolekularen Reaktionen der Ru(II)LCo(III) Komplexe wurde das Produkt Ru(II)L spektralphotometrisch identifiziert. Hierzu wurde auf unabhängigem Wege der Ru(II)L - Komplex dargestellt und spektralphotometrisch charakterisiert.

Das Produkt $[(\text{NC})_5\text{Fe(II)}(\text{pyz-2,6})]^{5-}$ wurde wie folgt identifiziert. Eine $1 \cdot 10^{-4}$ M $[(\text{NC})_5\text{Fe(H}_2\text{O)}]^{3-}$ - Lösung wurde mit einer $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung des $[(\text{L})\text{Co}(\text{pyz-2,6})]^+$ ($\text{L} = (\text{NH}_3)_3$, dien, dpt) Komplexes unter pH=6 in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA und $5 \cdot 10^{-4}$ M Ascorbinsäure umgesetzt. Die Reaktion wurde spektralphotometrisch während zehn Halbwertszeiten verfolgt. Danach wurde das Gemisch auf einen Sephadex CM-C-25 Ionenaustauscher gegeben und mit Wasser eluiert. Die so eluierte Fraktion wurde spektralphotometrisch vermessen und mit dem UV-Spektrum des $[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{pyz-2,6})]^{5-}$ Komplexes, das als Produkt der Reaktion zwischen dem $\text{Na}_3[(\text{NC})_5\text{Fe(H}_2\text{O)}]$ Komplex und der freien Pyrazin-2,6-dicarbonssäure bei pH=6 erhalten werden kann, verglichen.

4.10 Zur Elektrochemie der $(H_3N)Ru(III/II)(L)_3$ - Redoxsysteme

Alle cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem Princeton Applied Research Meßsystem mit dem Potentiostaten 173/179 und dem Programmer 175 durchgeführt .

Die Meßzelle (Metrohm) bestand in einer Dreielektrodenanordnung aus einer Glaskohlenstoffelektrode (GCE) oder einer stationären Quecksilberelektrode (HMDE) als Arbeitselektroden , einem Platinstab als Gegenelektrode (Ag/AgCl), die über eine Glasfritte von der Arbeitslösung getrennt war . Als Salzbrücke diente eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorid bzw. Natriumchlorid (das Potential gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE) beträgt + 200 mV) .

Die cyclischen Voltammogramme wurden auf dem XY-Schreiber BD 90 der Firma Kipp&Zonen geplottet .

Die auf ungefähr 10^{-3} M konzentrierten , sauerstofffreien Probenlösungen wurden in einer auf $25 \pm 1^\circ C$ thermostatisierten Meßzelle vermessen ; dabei war die Lösung ständig mit Argon überströmt . Als Leitsalzlösungen dienten bei den Ruthenium-Komplexen 0.1 M $HClO_4$ - Lösungen , im Falle der Kobalt-Komplexe 0.1 M $LiClO_4$ - Lösungen . Die pH-Abhängigkeit der Redoxpotentiale wurde in $HClO_4$ / $LiClO_4$ - Lösungen untersucht , deren Ionenstärke auf $I = 0.1$ M eingestellt war .

Die cyclischen Voltammogramme wurden mit einem Spannungsvorschub von 2 - 500 mV/s gefahren . Das formale Redoxpotential $E_{1/2}^0$ erhält man aus dem arithmetischen Mittel der beiden Peakpotentiale ⁶⁵. Durch Addition von + 200 mV zum experimentell ermittelten Potential in Volt gegen Ag/AgCl - Potentialeinflüsse der Salzbrücke bleiben unberücksichtigt - erhält man für das Redoxpotential einen Wert in Volt gegen NHE .

Als Referenzpotential wird auf das des Redoxsystems
 $[\text{Ru}(\text{III/II})(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ mit +.068 Volt gegen NHE zurück-
gegriffen ⁶⁶.

4.11 Elementaranalysen (C-,H-,N-,Cl - Bestimmung)

Die Kohlenstoff -, Wasserstoff-, Stickstoff- und Chlorbestimmungen wurden vom mikroanalytischen Labor Beller , Göttingen , durchgeführt .

4.12 Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrographen des Typs Beckmann Acculab 10 aufgenommen .

Zu diesem Zweck wurden Preßlinge aus KBr und der zu untersuchenden Substanz hergestellt und gegen einen Preßling aus reinem KBr vermessen .

4.13 Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren der Verbindungen wurden im Bereich von 300-700 nm mit einem Unicam SP 1700 - Spektrophotometer gegen eine wassergefüllt Vergleichsküvette aufgenommen .

5. Zusammenfassung

Die Kinetik der " outer-sphere " Reduktionen der Komplexe bis-(1,4,7-Triazacyclononan)kobalt(III) und bis-(dipropylentriamin)kobalt(III) wurde mit den Reduktionsmitteln $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ und $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ jeweils gemessen .

Die Auftragung der freien Aktivierungsenthalpie , $\Delta G_{12}^\ddagger$, gegen die freie Energie , ΔG_{12}^0 , für die Reduktionen verschiedener Co(III)-N_6 - Komplexe ($[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{dpt})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$) ergab eine lineare Beziehung in guter Übereinstimmung mit der Marcus-Theorie ($\Delta G_{12}^\ddagger \approx 0.5 \Delta G_{12}^0$) für " outer-sphere " Elektronentransferprozesse .

Die Kinetik der " outer-sphere " Reduktion verschiedener Kobalt(III)-Komplexe des Typs $[(\text{L})\text{Co(III)}(\text{pyz-2,6})]^+$ und $[(\text{L})\text{Co(III)}(\text{py-2,6})]^+$ (Komplexe I-V , $\text{L} = 3 \text{ NH}_3$, dien , dpt) wurden jeweils mit dem substitutionsinerten Reduktionsmittel $[(\text{NH}_3)_5 \text{Ru(II)H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ gemessen .

Mittels der cyclischen Voltammetrie konnten die Redoxpotentiale Co(III)/Co(II) der oben genannten Komplexe bestimmt werden , aus denen ΔG_{12}^0 , die Änderung der freien Enthalpie der Reaktionen dieser Ru(II)Co(III) -Systeme , zugänglich ist .

Eine Auftragung von $\Delta G_{12}^\ddagger$ gegen ΔG_{12}^0 ergab ebenfalls eine lineare Beziehung in guter Übereinstimmung mit der Marcus-Theorie für " outer-sphere " Reaktionen .

Die intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten für die " inner-sphere " Reaktionen innerhalb der Komplexe des Typs $[(\text{NH}_3)_5 \text{Ru(II)}(\text{L}_1) \text{Co(III)}(\text{L}_2)]$ konnten direkt bestimmt werden . Ein experimenteller Beweis für die Existenz einer der Marcus-Gleichung für " outer-sphere " Reaktionen analogen Beziehung für " inner-sphere " Reaktionen konnte

erstmalig gefunden werden , indem man bei der Vermessung der Redoxsysteme nur den Brückenliganden , L_1 , variierte (am Pyridin und Pyrazin meta-substituierter Komplexe VII, XIII, XIV, XV und am Pyridin und Pyrimidin para-substituierter Komplexe VII , XII) und somit die Redoxpotentiale Ru(III)/ Ru(II) innerhalb dieser Systeme veränderte , und die aus den kinetischen Messungen resultierenden $\Delta G_{12}^\ddagger$ - Werte gegen $\Delta \Delta G_{12}^0$, die relative Änderung der freien Enthalpie auftrug . Es ergab sich eine lineare Beziehung . Die intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Komplexe $[(NH_3)_5Ru(py\ddot{y}\text{-}2,6)Co(dien)]^{3+}$ und $[(NC)_5Fe(py\ddot{y}\text{-}2,6)Co(L)]^{2-}$ ($L = 3 NH_3$, dien , dpt) konnten ebenfalls direkt bestimmt werden .

Aus den gemessenen Redoxpotentialen Ru(III)/Ru(II) und Fe(III)/Fe(II) in den zweikernigen Verbindungen $[(NH_3)_5Ru(py\ddot{y}\text{-}2,6)Co(dien)]^{3+}$ bzw. $[(NC)_5Fe(py\ddot{y}\text{-}2,6)Co(dien)]^{2-}$ konnte mittels der Marcus-Gleichung für " outer-sphere " Reaktionen das Reaktivitätsverhältnis k_{etRu}/k_{etFe} berechnet werden , das in guter Übereinstimmung mit dem Reaktivitätsverhältnis , berechnet aus den Werten der kinetischen Messungen , steht . Hieraus wurde auf einen gemeinsamen Mechanismus beider Reaktionen geschlossen , was durch die ebenfalls gefundene isokinetische Beziehung (Auftragung von $\Delta H^\ddagger$ gegen $\Delta S^\ddagger$) für die Eisenkomplexe bestätigt wurde .

Schließlich konnte gezeigt werden , daß die berechnete intramolekulare ET-Geschwindigkeitskonstante für die " outer-sphere " Reaktion innerhalb des redoxaktiven Ionenpaares , $[(dien)Co(III)(py\ddot{y}\text{-}2,6)]^+ - [(NH_3)_5Ru(II)H_2py\ddot{y}\text{-}2,6]^{2+}$; in guter Übereinstimmung mit der gemessenen intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstante für die " inner-sphere " Reaktion innerhalb des $[(NH_3)_5Ru(II)(py\ddot{y}\text{-}2,6)Co(III)(dien)]^{3+}$ -Precursorkomplexes steht .

Dies ist ein Hinweis für die Existenz eines strukturell ähnlichen " outer-sphere " Precursorkomplexes (Struktur XXI) . Sowohl die " inner-sphere " als auch die " outer-sphere " Reaktionen weisen auf adiabatische Prozesse hin , da die Aktivierungsentropie der intramolekularen Reaktion innerhalb des zweikernigen Komplexes $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ nahe Null ist . Die bei den Komplexen VI-XV auftretenden stark negativen Werte für die Aktivierungsentropie , hervorgerufen durch unterschiedliche Solvatationsbarrieren , deuten auf nichtadiabatische Systeme hin .

Summary

The rates of the outer-sphere reduction of the complexes, bis(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III) and bis(dipropylene-triame)cobalt(III) by $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ and $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ as reducing agents have been studied. The plot of free enthalpy of activation $\Delta G_{12}^\ddagger$ vs. free energy, ΔG_{12}^0 , for the reduction of different Co(III)- N_6 complexes ($[\text{Co}(\text{nane})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{dpt})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{phen})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$) is linear showing a conformity with the Marcus theory ($\Delta G_{12}^\ddagger = 0.5 \Delta G_{12}^0$) for the outer-sphere electrontransfer process. Kinetics of the outer-sphere reduction of different Co(III)-complexes of the type $[(\text{L})\text{Co}(\text{III})](\text{pyz-2,6})^+$ and $[(\text{L})\text{Co}(\text{py-2,6})]^+$ (complex I-V, $\text{L} = 3 \text{ NH}_3$, dien, dpt) by the substitution inert reducing agent $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})\text{H}_2\text{pyz-2,6}]^{2+}$ were also measured. The redox-potentials of the complexes Co(III)/Co(II) for the above mentioned complexes, measured by cyclic voltammetry, afforded ΔG_{12}^0 , the free enthalpy change for the reduction of Ru(II)/Co(III) systems. The observed linear plot of $\Delta G_{12}^\ddagger$, the free enthalpy of activation, vs. ΔG_{12}^0 is again in agreement with the Marcus relationship for outer-sphere reduction.

Rate constants for intramolecular electron transfer in binuclear complexes $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})(\text{L}_1)\text{Co}(\text{III})(\text{L}_2)]$ were possible to measure directly (complexes VII, XIII, XIV, XV, VII, XII).

For the first time an experimental evidence for the existence of a relationship for the inner-sphere reactions analogous to the outer-sphere Marcus equation, has been forwarded.

By changing only the bridging ligand L_1 , the redox potentials of the couples Ru(III)/Ru(II) within these systems can be varied and hence ΔG_{12}° . The plot of the kinetically measure $\Delta G_{12}^{\ddagger}$ values against $\Delta \Delta G_{12}^{\circ}$, the relative change in free enthalpy, resulted to a linear relationship.

Direct measurements of rate constants for intramolecular electron transfer in binuclear complexes $[(NH_3)_5Ru(py-2,6)Co(dien)]^{3+}$ and $[(NC)_5Fe(py-2,6)Co(III)(L)]^{2-}$ with $L = 3 NH_3$, dien, dpt) were also possible.

For the measured redox potentials for the couples Ru(III)/Ru(II) and Fe(III)/Fe(II) in the binuclear complexes $[(NH_3)_5Ru(py-2,6)Co(dien)]^{3+}$ and $[(NC)_5Fe(py-2,6)Co(dien)]^{2-}$ respectively, the ratio of reactivity k_{etRu}/k_{etFe} was calculated using Marcus equation (outer-sphere); this value is identical - within experimental error - with the corresponding ratio calculated from the kinetically measured reactivities. Based on this observation a common mechanism for both systems has been proposed. This suggestion of a common mechanism has been further substantiated by the observed isokinetic relationship (a linear plot of $\Delta H^{\ddagger}$ vs. $\Delta S^{\ddagger}$) for the iron complexes.

Finally, it was shown, that the calculated intramolecular electron transfer rate constant for the outer-sphere reaction in the redox active ionpair $[(dien)Co(py-2,6)]^{+} - [(NH_3)_5RuH_2py-2,6]^{2+}$ and the measured intramolecular electron transfer rate constant for the inner-sphere reaction within the precursor complex $[(NH_3)_5Ru(py-2,6)Co(dien)]^{3+}$ are identical within experimental error. This result indicates the existence of a structurally similar outer-sphere precursor complex.

The result that the entropy of activation for the intramolecular redox process in the binuclear complex $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz-2,6})\text{Co}(\text{dien})]^{3+}$ is very close to zero indicates that electron transfer in both types (inner- and outer-sphere) approaches adiabatic regime .

The observed large negative entropy of activations for the complexes VI-XV are ascribed to reflect a difference in the solvation barrier to electron transfer (because of their different charges) and suggest that electron transfer in these systems is strongly nonadiabatic .

6. Literaturverzeichnis

- 1) H. Taube , H. Meyers , R.L. Rich , J. Am. Chem. Soc. 75 , 4118 (1953)
- 2) A. Haim , Acc. chem. Res. 8 , 264 (1975)
- 3) L. E. Bennet , Current Research Topics in Bioinorganic Chemistry Vol. 18 , S. J. Lippard E.d. , J. Wiley & Sons 1973 , S. 1-176
- 4) N. Sutin , Inorganic Biochemistry Vol. 2 , Elsevier Amsterdam 1973 , S. 611
- 5) S. Isied , H. Taube , J. Am. Chem. Soc. 95 , 8198 (1973)
- 6) H. Fischer , G. Tom , H. Taube , J. Am. Chem. Soc. 98 , 5512 (1976)
- 7) K. Rieder , H. Taube , J. Am. Chem. Soc. 99 , 7391 (1977)
- 8) S.K.S. Zawacky , H. Taube , J. Am. Chem. Soc. 103 , 3379 (1981)
- 9) H.M. Huck , K. Wieghardt , Inorg. Chem. 19 , 3688 (1980)
- 10) G.M. Brown , N. Sutin , J. Am. Chem. Soc. 101 , 883 (1979)
- 11) D. Gaswick , A. Haim , J. Am. Chem. Soc. 93 , 3747 (1971)
- 12) A.J. Miralles, R.E. Armstrong , A. Haim , J. Am. Chem. Soc. 99 , 1416 (1977)
- 13) L.A.A. Oliveira , H.E. Toma , E. Giesbrecht , Inorg. Chim. Acta 22 , 269 (1977)
- 14) L.A.A. Oliveira , E. Giesbrecht , H.E. Toma , J. Chem. Soc. Dalton Trans. 236 (1979)
- 15) R.D. Canon , H. Gardiner , J. Am. Chem. Soc. 92 , 3800 (1970)
- 16) R.D. Canon , H. Gardiner , Inorg. Chem. 13 , 390 (1974)
- 17) E.S. Gould , J. Am. Chem. Soc. 94 , 4360 (1972)
- 18) D. Seewald , N. Sutin , K.O. Watkins , J. Am. Chem. Soc. 91 , 7307 (1969)
- 19) H. Bertram , E. Bölsing , H. Spiecker , K. Wieghardt , Inorg. Chem. 17 , 221 (1977)

- 20) J.P. Birk , J.H. Espenson , J. Am. Chem. Soc. 90 ,
1153 (1968)
- 21) J.K. Hurst , R.H. Lane , J. Am. Chem. Soc. 95 , 1703
(1973)
- 22) J.J. Jwo , A. Haim , J. Am. Chem. Soc. 98 , 1172 (1976)
- 23) H. Bertram , K. Wieghardt , Inorg. Chem. 18 , 1799 (1979)
- 24) E.U. Condon , Am. J. Phys. 15 , 365 (1947)
- 25) M.L. Tobe , Reaktionsmechanismen in der Anorganischen
Chemie , Verlag Chemie , Weinheim , 1. Aufl. , 1976 ,
S. 159
- 26) R.A. Marcus , (a) J. Chem. Phys. 24 , 966 (1956) und 26 ,
867 (1947) ; (b) Disc. Faraday Soc. 29 , 129 (1960)
- 27) N.S. Hush , (a) Z. Electrochem. 61 , 734 (1957) ; (b) J.
Chem. Phys. 28 , 962 (1958) ; (c) Trans. Faraday Soc .
57 , 557 (1961)
- 28) M. Chou , C. Creutz , N. Sutin , J. Am. Chem. Soc. 99 ,
5615 (1977)
- 29) G.M. Brown , H.J. Krentzien , M. Abe , H. Taube ,
Inorg. Chem. 18 , 3374 (1979)
- 30) E.A.M. Hughes , " The Chemical Statics and Kinetics of
Solutions " , Academic Press , New York 1971 , S. 87
- 31) T.L. Toppen , R.G. Linck , Inorg. Chem. 10 , 2635 (1971)
- 32) F. Basolo , R.G. Pearson , " Mechanisms of Inorganic
Reactions " , 2nd Ed. ; Wiley Eastern , New Delhi ,
S. 465
- 33) J. Lilie , N. Shinohara , M.G. Simic , J. Am. Chem. Soc.
98 , 6516 (1976)
- 34) R.A. Marcus , J. Chem. Phys. 44 , 679 (1965)
- 35) R.A. Marcus , Ann. Rev. Phys. Chem. 15 , 155 (1964)
- 36) T.J. Przystas , N. Sutin , J. Am. Chem. Soc. 95 , 5545
(1973)
- 37) M.J. Weaver , E.L. Yee , Inorg. Chem. 19 , 1936 (1980)
- 38) R. Davies , M. Green , A.G. Sykes , J. Chem. Soc. , Dalton
Trans. 1171 (1972)

- 39) I.I. Creaser , R.J. Geue , J.M. Harrowfield , A.J. Heret , A.M. Sargeson , M.R. Snow , J. Springborg , J. Am. Chem. Soc. 104 , 6016 (1982)
- 40) P. Ford , De F.P. Rudd , R. Gaunder , H. Taube , J. Am. Chem. Soc. 90 , 1187 (1968)
- 41) H.S. Lim , D.J. Barclay , F.C. Anson , Inorg. Chem. 11 , 1460 (1972)
- 42) T. Matsubara , P.C. Ford , Inorg. Chem. 15 , 1107 (1976)
- 43) W.P. Griffith , J. Chem. Soc. , A , 899 (1966)
- 44) M.E. Gress , C. Creutz , C.O. Quicksall , Inorg. Chem. 20 , 1522 (1981)
- 45) D.E. Richardson , D.D. Walker , J.E. Sutton , H. Taube , unpublished work
- 46) A.M. Zwickel , C. Creutz , Inorg. Chem. 10 , 2395 (1971)
- 47) N. Sutin , M.J. Weaver , E.L. Yee , Inorg. Chem. 19 , 1096 (1980)
- 48) H. Spiecker , K. Wieghardt , Inorg. Chem. 15 , 909 (1976)
- 49) A.P. Szecsy , A. Haim , J. Am. Chem. Soc. 104 , 3063 (1982)
- 50) " Tunneling in Biological Systems " , B. Chance , D.C. DeVault , H. Frauenfelder , R.A. Marcus , J.R. Schrieffer , N. Sutin , Eds. ; Academic Press , New York 1979 , S. 181
- 51) H.E. Toma , J. Inorg. Nucl. Chem. 37 , 785 (1975)
- 52) J.M. Malin , D.A. Ryan , T.V. O'Halloran , J. Am. Chem. Soc. 100 , 2097 (1978)
- 53) " The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes " , R.G. Wilkins , Allyn and Bacon , Inc. Boston , 1974 , S. 100
- 54) H. Huck , Dissertation , Universität Hannover 1981
- 55) J.F. Endicott , H. Taube , J. Am. Chem. Soc. 86 , 1686 (1964)
- 56) M. Linhard , H. Siebert , Z. Anorg. Allg. Chem. 364 , 24 (1969)
- 57) K. Wieghardt , W. Schmidt , B. Nuber , J. Weiss , Chem. Ber. 112 , 2220 (1979)

- 58) G.H. Searle , T.W. Hambley , Austr. J. Chem. 35 ,
1297 (1982)
- 59) (a) H.M. Huck , Diplomarbeit , Universität Hannover 1978
(b) D. Ventur , Diplomarbeit Ruhr-Niversität Bochum 1983
- 60) H. Koyama , T. Yoshino , Bull. Chem. Soc. Japan 45 ,
481 (1972)
- 61) R.G. Gaunder , H. Taube , Inorg. Chem. 9 , 2627 (1970)
- 62) K. Wieghardt , J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 2538 (1973)
- 63) G. Brauer " Handbook of Preparative Inorganic Chemistry " ,
Vol. 2 , 2nd Ed. , S. 511 , Academic Press , New York 1965
- 64) H. Spiecker , Dissertation , Universität Heidelberg (1977)
- 65) R.S. Nicholson , I. Shain , Anal. Chem. 36 , 706 (1964)
- 66) E.L. Yee , R.J. Cave , K.L. Guyer , P.D. Tyma , M.J.
Weaver , J. Am. Chem. Soc. 101 , 1131 (1979) : $E_{1/2}^{\circ} =$
0.065 V gegen NHE

Lebenslauf

Name : Neves
Vorname : Ademir
Geburtsdatum : 3.4.1951
Geburtsort : Indaial - Santa Catarina , Brasilien
Familienstand : Seit dem 19.12.1975 verheiratet mit Rosely
Neves , geb. Schwarz

Ausbildung :

März 1959 Einschulung in die Grundschule in Indaial
März 1963 Wechsel zum " Ginásio Indaial " Gymnasium
Dezember 1970 Abschluß der Schulbildung mit der Reife-
 prüfung in Colegio Dr. Leoberto Leal in
 Timbó
März 1971 Beginn des Studiums der Chemie an der Fa-
 kultät für Naturwissenschaften Blumenau
Dezember 1974 Diplom als Lizentiat in Chemie
März 1976 Beginn des M.Sc. Kursus " Physikalische
 Chemie " in der Bundesuniversität Santa Ca-
 tarina
August 1978 Anstellung als wissenschaftlicher Assistent
 an der Abt. Chemie der Bundesuniversität
 Santa Catarina
April 1980 Anfertigung der M.Sc.-Arbeit unter der Lei-
 tung von Prof.Dr.F.J.Nome Aguilera
 Datum der Prüfung : 30.4.1980
 Titel der Arbeit : Spezifische Micellar Ka-
 talyse einer Eliminierungsreaktion
September 1980 Anfertigung der Dissertation unter der Lei-
 tung von Herrn Prof.Dr.K.Wieghardt

